

**Universidade de Brasília - UnB**  
**Faculdade UnB Gama - FGA**  
**Curso de Engenharia de Energia**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO  
COM TECNOLOGIA DE BAIXO CUSTO DE ÂNODO  
NiO/ReYSZ UTILIZADO EM CÉLULAS  
COMBUSTÍVEIS DO TIPO SOFC'S**

**Autor: Lays Furtado de Medeiros Souza**  
**Orientador: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses**

**Brasília, DF**

**2018**



**LAYS FURTADO DE MEDEIROS SOUZA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO COM TECNOLOGIA DE  
BAIXO CUSTO DE ÂNODO NiO/ReYSZ UTILIZADO EM CÉLULAS  
COMBUSTÍVEIS DO TIPO SOFC'S**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

**Brasília, DF**

**2018**

**CIP – Catalogação Internacional da Publicação\***

SOUZA, Lays Furtado de Medeiros.

Síntese, caracterização e processamento com tecnologia de baixo custo de ânodo NiO/ReYSZ utilizado em células combustíveis do tipo SOFC's/ Lays Furtado de Medeiros Souza. Brasília: UnB, 2018. 89 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2018. Orientação: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.

1. Zircônia Dopada. 2. Células a Combustível. 3. Eletrólitos  
Sólido 4. Terras Raras. 5. Eletrodos

I. Meneses, Rodrigo Arbey Muñoz. II. Síntese, caracterização  
e processamento com tecnologias de baixo custo de ânodo  
Ni/ReYSZ utilizado em SOFC.

CDU Classificação



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO COM TECNOLOGIA DE  
BAIXO CUSTO DE ÂNODO NiO/ReYSZ UTILIZADO EM CÉLULAS  
COMBUSTÍVEIS DO TIPO SOFC'S**

**Lays Furtado de Medeiros Souza**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (\_\_\_/\_\_\_/\_\_\_) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, UnB/ FGA**

Orientador

---

**Dra.: Paola Cristina Cajas Daza**

Membro Convidado

---

**Prof. Dr.: Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA**

Membro Convidado

Brasília, DF

2018



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, dono e autor da minha vida, por me proporcionar saúde e capacidade para seguir rompendo as barreiras e os desafios propostos.

Aos meus queridos e amados pais, Raimundo e Eleninha, por todo amor incondicional, compreensão, auxílio, apoio e orações.

Ao meu querido Yoshio Kataoka, pelo amor, apoio, compreensão e paciência.

Ao meu orientador Rodrigo Muñoz, por sempre estar disponível e disposto a agregar conhecimento e crescimento na minha vida profissional através de seu conhecimento.

Aos meus amigos Ítalo, Cynthia, Sabrina, Naiamy, Bruna e Jhennifer por todo apoio, estímulo e carinho.

Aos meus amigos da FGA Gustavo, Blenda, Rennan, Marcus, Felipe e Alexandre pelo compartilhamento de experiência e pela força dada.

Aos professores da Universidade de Brasília que fizeram parte da minha formação acadêmica.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

“A persistência é o menor caminho do êxito”.  
(Charles Chaplin)

## RESUMO

A célula combustível é um dispositivo que transforma diretamente energia química, resultante de uma reação de oxidação de um combustível, em energia elétrica, sendo assim considerada fonte de energia limpa. As células a combustível podem ser classificadas de acordo com o eletrólito que utilizam e pela temperatura de operação que dão origem as reações eletroquímicas. Os elementos principais que compõem uma célula de óxido sólido (SOFC) são o eletrólito sólido denso situado entre dois eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo. Os eletrólitos podem ser fabricados principalmente por zircônia estabilizada com ítria (YSZ), céria dopada com gadolínio (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM); os ânodos são compostos por cerâmico-metal sendo os mais comuns à base de níquel, cobre e do lantânio, podendo ser seu composto cerâmico o mesmo do eletrólito; e os cátodos principalmente por manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e a cobaltita de samário dopada com estrôncio (SSC). As técnicas de construção e materiais para os diversos tipos de células a combustível estão em crescente estudo, porém, têm sido técnicas com altos custos. O objetivo deste trabalho é estudar e aplicar uma nova metodologia de baixo custo para deposição do ânodo nas células a combustível de óxido sólido. A síntese do material particulado foi realizada pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) e caracterizada por difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG). Foram construídos eletrólitos sólidos separados para estudar a aplicação da zircônia dopada com 11% de óxido de ítrio (YSZ-11) para este fim, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância, e os resultados mostraram em eletrólitos densos (92%) e com condutividade de  $7,84 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  a  $385^{\circ}\text{C}$ . A metodologia proposta consiste na deposição de um suporte para o ânodo de YSZ por prensagem uniaxial de maneira que haja boa aderência entre o eletrólito e o eletrodo. Foram construídas células simétricas (ânodo/eletrólito/ânodo) com 0,300g de YSZ-11 para constituir o eletrólito, variando a massa do suporte de ânodo para estudar o comportamento. A aderência entre estes componentes é garantida, pois tanto o eletrólito quanto o eletrodo têm a mesma composição: zircônia dopada com óxidos mistos de terras raras, procedendo a sinterização com o primeiro aquecimento a  $900^{\circ}\text{C}$  em uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  com patamar de 5 minutos nesta temperatura, segundo aquecimento até  $1500^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  por duas horas e resfriamento a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $40^{\circ}\text{C}$ . O material catalítico, óxido de níquel, foi depositado nas superfícies das amostras numa proporção de 1mg para cada superfície. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x revelando a presença da YSZ-11 e do óxido de níquel nas superfícies das amostras, por microscopia eletrônica de varredura que comprovou a uniformidade da distribuição do óxido de níquel junto a superfície do suporte de ânodo poroso, porosidade de Arquimedes que revelou amostras com porosidade aparente acima de 30% e por espectroscopia de impedância, sendo a menor resistência associada às amostras com menor quantidade em massa de suporte de ânodo e maior porosidade aparente.

**Palavras chave:** zircônia dopada, células a combustível, eletrólitos sólido, terras raras, eletrodos.



## ABSTRACT

A fuel cell and a device that transforms the electric energy, resulting from an oxidation reaction of a fuel, into electrical energy, being assimilated source of clean energy. As fuel cells can be classified according to the electrolyte they use and by the operating temperature that give rise as electrochemical reactions. The main elements that make up a solid oxide cell (SOFC) are the dense solid electrical element located between two porous electrodes, the anode and the cathode. Electrolytes can be manufactured mainly by yttria stabilized zirconia (YSZ), gadolinium doped ceria (GDC) and strontium and magnesium doped lanthanum gallate (LSGM); The students are composed of ceramic-metal being more common with nickel, copper and lanthanum, and their ceramic compound may be the same as the electrolyte; (LSM), a strontium-doped fertranite (LSF) and a strontium-doped samarium cobalt (SSC). The construction techniques and materials for the various types of fuel cells are under increasing study. The objective of this work is to study and apply a new low cost methodology for anode deposition in solid oxide fuel cells. The method of production of specific material was performed by the polymer precursors method (Pechini) and characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal/thermogravimetric analysis (DTA/TG). We found sets for a YSZ-11 application for this purpose, characterized by scanning electron microscopy and impedance spectroscopy, and the results showed dense electrolytes (92%) and conductivity of  $7.84 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  at 385 °C. A proposed methodology for implementing a support for the YSZ anode by uniaxial pressing so that there is good adhesion between the electrolyte and the electrode. Symmetrical cells (anode/electrolyte/anode) were constructed with 0.300 g of YSZ-11 to form the electrolyte, varying the mass of the anode support to study the behavior. An adhesion between these components is guaranteed, as much as electrolyte as forged, has a composition: zirconia doped with mixed rare earth oxides, sintering with the first heating at 900°C at a heating rate of 5°C/min with a 5 minute level at this temperature, arc second to 1500°C at a rate of 2°C/min for two hours and cooling at a rate of 10°C/min to 40°C. The catalytic material, nickel oxide, was deposited on the surfaces of the samples in a ratio of 1mg for each surface. The samples were characterized by X-ray diffraction revealing a presence of YSZ-11 and making the nickel oxide on the surfaces of the samples by scanning electron microscopy that demonstrated a uniformity of the distribution of nickel oxide next to an anode support surface, Porosity of Archimedes that showed samples with an apparent porosity above 30% and by impedance spectroscopy, being a lower resistance associated to the samples with smaller amount of anode support mass and higher apparent porosity.

**Keywords:** Zirconia doped, fuel cells, solid electrolytes, rare earths, electrodes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Principais tipos de células a combustível .....	5
Figura 2: Esquema de funcionamento de uma SOFC .....	7
Figura 3: Região trifásica do ânodo .....	10
Figura 4: Desenho esquemático da interface anodo/eletrólito com destaque para as regiões de tripla fase.....	12
Figura 5: Esquema de suporte de SOFC.....	13
Figura 6: Defeitos e/ou vazios de oxigênio .....	16
Figura 7: Etapas de sinterização.....	20
Figura 8: Difração de raios X.....	23
Figura 9: Impedância Z representada no plano complexo.....	27
Figura 10: Representação de um diagrama de Nyquist idealizado contendo três semicírculos .....	28
Figura 11: Fluxograma de métodos experimentais.....	32
Figura 12: Pó calcinado resultante da resina polimérica .....	35
Figura 13: Moinho de atrito .....	36
Figura 14: Cronograma de sinterização.....	37
Figura 15: Esquema de deposição dos componentes por prensagem uniaxial .....	41
Figura 16: Amostra ST-0, 100 compactada .....	43
Figura 17: Amostra YSZ-ST-0, 100 após a sinterização.....	43
Figura 18: Amostra YSZ-CT-0, 063 após a sinterização .....	44
Figura 19: Aspecto pós deposição do óxido de níquel .....	44
Figura 20: Aspecto pós deposição do óxido de níquel .....	45
Figura 21: Análise térmica da amostra YSZ-11 .....	47
Figura 22: Difração de raio x da YSZ-11.....	49
Figura 23: Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sintetizados: ampliação de 1500X e 3000X, respectivamente .....	50
Figura 24: Mapa de distribuição dos elementos da amostra .....	51
Figura 25: Espectro da amostra YSZ-11 à 310°C e 335°C.....	53
Figura 26: Condutividade do Grão, Contorno de Grão e Total .....	54
Figura 27: Gráficos de Arrhenius do Grão, Contorno de Grão e Total .....	55
Figura 28: Difractogramas das superfícies da amostra CT-0,100 e CT-0,040 .....	57
Figura 29: Micrografia da CT- 0,040: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 3.500 vezes, c) aumentada 5.000 vezes .....	59
Figura 30: Micrografia da CT- 0,064: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 2.500 vezes, c) aumentada 9.000 vezes .....	60
Figura 31: Micrografia da CT- 0,100: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 2.500 vezes, c) aumentada 3.500 vezes .....	61
Figura 32: Micrografia de 8YSZ-NiO aumentada 1.500 vezes .....	62

Figura 33: Análise EDS de ponto específico da CT-0,064 .....	64
Figura 34: Mapeamento CT-0,100: a) região mapeada, b) mapeamento de zircônia, c) mapeamento de óxido de níquel .....	65
Figura 35: Resistividade da amostra CT- 0,040.....	66
Figura 36: Resistividade da amostra CT- 0,064.....	67
Figura 37: Resistividade da amostra CT- 0,100.....	67
Figura 38: Condutividade da amostra CT- 0,040 .....	68
Figura 39: Condutividade da amostra CT- 0,064 .....	69
Figura 40: Condutividade da amostra CT- 0,100 .....	69
Figura 41: Gráfico de Arrhenius da amostra CT-0,040 .....	70
Figura 42: Gráfico de Arrhenius da amostra CT-0,064 .....	71
Figura 43: Gráfico de Arrhenius da amostra CT-0,100 .....	71
Figura 44: Resistividades de CT-0,040, CT-0,064 e CT-0,100 a 360°C .....	73
Figura 45: Diferença de resistividade de baixas frequências da YSZ-11 e CT-0,040 .....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de células a combustível e aplicações.....	6
Tabela 2: Tipos de ânodos.....	9
Tabela 3: Composição do carbonato de terras raras.....	15
Tabela 4: Nomenclatura das amostras .....	42
Tabela 5: Densidade Aparente.....	52
Tabela 6: Valores de resistividade .....	54
Tabela 7: Energia de ativação da amostra .....	55
Tabela 8: Comparação da condutividade da YSZ-11 com a literatura .....	56
Tabela 9: Densidade e porosidade das amostras CT- 0,040, CT- 0,064 e CT-, 0,100 .....	63
Tabela 10: Energia de ativação das amostras (eV) .....	72
Tabela 11: Espessura total amostras.....	72
Tabela 12: Resistividade e condutividade das CT-0,040, CT-0,064 e CT-0,100 amostras a 360°C ...	73

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AFC	Célula a combustível alcalina
ATD/TG	Análise térmica diferencial e termogravimétrica
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DRX	Difração de raio x
KOH	Hidróxido de potássio
MCFC	Célula a combustível de carbonatos fundidos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NiO/YSZ	Composto de zircônia estabilizada com óxido de ítria e níquel
O <sub>2</sub>	Oxigênio
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
PEMFC	Célula a combustível de membrana polimérica
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
TBZ	Tetra butóxido de zircônio
YSZ	Zircônia estabilizada com óxido de ítria
YSZ-11	Zircônia estabilizada com 11% mol de óxido de ítria
RTF	Regiões de tripla fase

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	4
2.2 CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO.....	7
2.2.1 Eletólito .....	8
2.2.2 Ânodo.....	8
2.2.3 Cátodo .....	10
2.2.4 Regiões de Tripla Fase .....	11
2.3 CONFIGURAÇÃO DE MONTAGEM DE CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO.....	13
2.4 PROPRIEDADES DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÓXIDO MISTOS DE TERRAS RARAS .....	14
2.5 MÉTODO DE SÍNTESE E OBTENÇÃO DA YSZ .....	17
2.5.1 Método Dos Precursores Poliméricos (Pechini) .....	17
2.6 TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO DE PÓS .....	18
2.6.1 Moagem .....	18
2.6.2 Compactação de Pós.....	18
2.6.3 Sinterização .....	19
2.7 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE OBTENÇÃO DE ELETRODOS EM CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO.....	21
2.7.1 Formadores de Poros .....	21
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	22
2.8.1 Análise Térmica .....	22
2.8.2 Difração de Raios X .....	22
2.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	24
2.8.4 Densidade Aparente e Porosidade .....	24
2.8.5 Espectroscopia de Impedância.....	26
<b>3 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>32</b>
3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA YSZ-11.....	34
3.2 OBTENÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO DE YSZ-11 E CARACTERIZAÇÃO .....	37
3.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NÍQUEL .....	39
3.4 APLICAÇÃO DA NOVA METODOLOGIA DE SUPORTE DE ÂNODO NAS CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO E CARACTERIZAÇÃO .....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCURSSÃO .....</b>	<b>47</b>
4.1 ANÁLISE DA MATÉRIA PRIMA DA YSZ-11 .....	47
4.1.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica .....	47

4.1.2 Difração de raios-x .....	48
4.2 ANÁLISE DO ELETRÓLITO DE YSZ-11 .....	50
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Tamanho de Grão .....	50
4.2.2 Densidade Aparente .....	52
4.2.3 Espectroscopia de Impedância .....	52
4.3 ANÁLISES DA METODOLOGIA DE SUPORTE DO ÂNODO AO ELETRÓLITO.....	57
4.3.1 Difração de raios-x.....	57
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Densidade Aparente .....	58
4.3.3 Espectroscopia de Impedância.....	66
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes de energia alternativas que possam substituir com eficiência similar as que estão em uso está em crescente interesse. Essas fontes devem desempenhar suas funções com diferenciais principalmente sobre a sustentabilidade comparada às já existentes, além de serem viáveis. No setor elétrico a demanda por energia tem aumentado e está diretamente ligada ao progresso da humanidade, porém as maiores fontes de uso convencionais trazem prejuízos relacionados ao meio ambiente (Villulas, 2002).

As células a combustíveis são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica e podem ser fontes alternativas de geração de energia. Além de possuírem alta eficiência, possuem baixíssimas emissões de gases ao meio ambiente (Maeland et. al, 2009).

Quando comparadas aos outros meios de gerar energia renovável como a energia solar, energia eólica e energia geotérmica, as células a combustível se destacam pelo elevado rendimento na conversão energética, fornecimento ininterrupto de energia (mantendo o abastecimento de combustível), a independência em relação às condições climáticas e a aplicação em diversos dispositivos, desde foguetes espaciais a equipamentos portáteis (Mekhilef, 2012).

Podem existir diversos tipos de células a combustível, mas que possuem o mesmo princípio de funcionamento. A variação de cada tipo de célula pode oferecer vantagens e desvantagens diante do condicionamento da sua aplicação. As células a combustível de óxido sólido é um dos tipos de células que possuem como características temperaturas de operação relativamente elevadas (entre 600 e 1000°C) e conformação de dispositivos inteiramente no estado sólido. (Florio, et al. 2007).

A tecnologia da célula a combustível está em crescente estudo, sendo que as principais desvantagens estão relacionadas ao custo ainda elevado de materiais e técnicas de construção (Santos, 2003).

Há crescente interesse científico no desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias para células a combustível. Esses desafios constituem um campo de pesquisa amplo e interdisciplinar, onde foca em áreas de desenvolvimento de



materiais mais eficientes e com custos acessíveis, a partir da combinação de diferentes composições e técnicas de processamento (Martínez, 2013).

Os elementos principais que compõem uma célula combustível de óxido sólido (SOFC) é o eletrólito sólido denso situado entre dois eletrodos porosos, o ânodo e cátodo. Existem diversas técnicas físicas e químicas que podem ser realizadas para a deposição dos eletrodos na célula, como deposição por plasma, colagem de fita, impressão sobre tela, porém, possuem custo significativo no resultado final da fabricação da célula (Maeland, 2009; Stöver, 2005). Como problema agregado aos métodos de deposição do ânodo em SOFC, está a deposição do material catalítico que se espalha pelo eletrodo, dificultando o transporte dos gases na célula, e que deveria estar presente na superfície do eletrodo, que é onde ocorre a reação (Esposito, 2005). Neste contexto de métodos de deposição de eletrodos em células a combustível de óxido sólido, este trabalho realiza um estudo e aplicação de uma nova metodologia de baixo custo para deposição do ânodo nas células a combustível de óxido sólido.

### 1.1. OBJETIVO GERAL

Estudar e aplicar uma nova metodologia de baixo custo para deposição do suporte dos eletrodos nas células a combustível de óxido sólido por prensagem uniaxial a frio de maneira que haja boa aderência entre o eletrólito e o eletrodo, aumentando, assim, a concentração do catalisador na superfície da célula para melhorar a eficiência das reações químicas que ocorrem nesta parte.

## 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) e caracterizar por análise térmica e difração de raios-x a zircônia dopada com percentagens de 11% mol de óxido misto de terras raras (YSZ-11);
- Construir amostras de aplicação da YSZ-11 como eletrólito sólido e caracterizar por microscopia eletrônica de varredura, tamanho de grão, densidade aparente e espectroscopia de impedância;
- Aplicar a metodologia de suporte de ânodo, construindo células simétricas e controlando a espessura do ânodo com variação de massa do suporte do ânodo (YSZ-11 + formador de poros);
- Sintetizar óxido de níquel pelo método de Pechini;
- Depositar o óxido de níquel nas superfícies das amostras e caracterização por difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, densidade aparente e porosidade, espectroscopia de impedância.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma diretamente energia química, resultante de uma reação de oxidação de um combustível, em energia elétrica (Han et. al, 2007). O combustível usual é o hidrogênio ou algum composto que o tenha em sua composição, o oxidante é o oxigênio. Os elementos principais que compõem uma célula a combustível são um eletrólito, que separa um cátodo, e um ânodo (eletrodos) (Minh et. al, 1993; Singhal, et. al 2000). As células possuem funcionamento silencioso e apresentam baixas emissões de poluentes e seu funcionamento ainda gera calor, que pode ser utilizado para diversos usos em cogeração, elevando a eficiência da célula (Maeland et. al, 2009; Pimenta, 1997).

O eletrólito atua como condutor iônico transportando carga elétrica no interior do sistema e separa o combustível do oxidante. O ânodo atua como agente oxidante e o cátodo como agente redutor, ambos estão ligados eletricamente em um circuito externo que alimenta o consumidor de energia (Minh et. al, 1993; Singhal, et. al 2000).

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com o eletrólito que utilizam e pela temperatura de operação que dão origem as reações eletroquímicas. As principais de baixa temperatura são: Alcalina (AFC), Membrana Polimérica (PEMFC), Ácido fosfórico (PAFC). As de alta temperatura são: Carbonatos Fundidos (MCFC) e Óxido Sólido (SOFC) (Villullas et. al , 2002).

As células do tipo alcalinas têm custo elevado para sua produção, sendo sem muitas aplicações terrestres e comuns, pois usam hidrogênio e oxigênio ultra puros, usam solução de KOH (30-50% m/m) como eletrólito, operam a temperaturas entre 60 e 90°C e possuem alta eficiência. As desvantagens são a sensibilidade a CO<sub>2</sub>, que quando reage com o eletrólito, forma carbonato, e como os gases são ultrapuros não há reforma do combustível (Wendt et. al, 1999).

As células do tipo membrana polimérica utilizam como eletrólito uma membrana de polímero sólido e eletrodos em grafite para proporcionar corrente elétrica, opera a temperaturas entre 80 a 110°C. São de fácil fabricação, longa vida

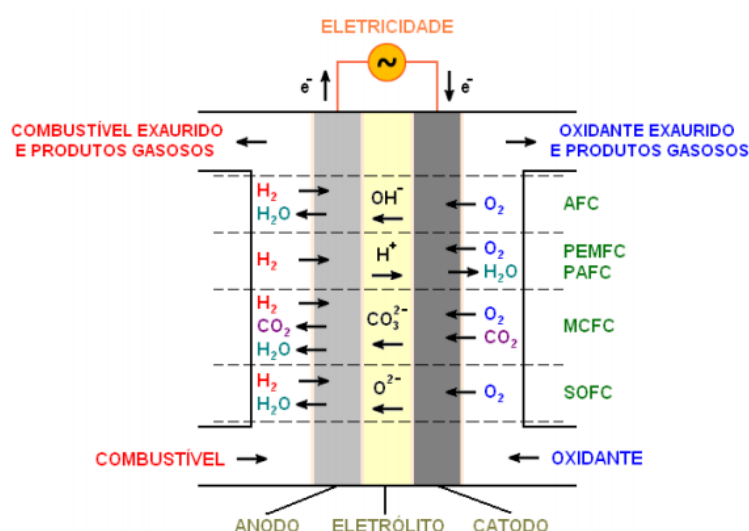
e alta densidade. Suas desvantagens são: elevado custo da membrana e intolerância ao monóxido de carbono, causando contaminação do catalisador (Burani, 2010).

As células do tipo ácido fosfórico têm seu eletrólito de ácido fosfórico concentrado. Esses tipos de células operam em temperaturas entre 160°C e 220°C e possuem boa estabilidade térmica, química e eletroquímica, e têm como principal vantagem a tolerância ao envenenamento por CO<sub>2</sub>, comparado à outras células (Villullas et. al , 2002).

As células do tipo carbonatos fundidos têm seu eletrólito com uma mistura de carbonatos de sódio, de lítio e potássio. Esses tipos de células operam entre 600°C e 800°C.

As células do tipo óxido sólido serão objetos de estudo deste trabalho. Esse tipo de célula tem um o eletrólito formado de um óxido condutor de íons e opera a temperaturas entre 800°C a 1000°C. São células que possuem versatilidade à escolha do combustível e dispensam catalisadores caros por funcionarem em altas temperaturas (Carrette, 2000).

A figura 1 mostra um esquema de montagem dos tipos células citados anteriormente com suas respectivas espécies iônicas conduzidas pelo eletrólito.



**Figura 1:** Principais tipos de células a combustível. **Fonte:** Chiba, 2010.

A tabela 1 mostra os tipos de células e suas respectivas possíveis aplicações.

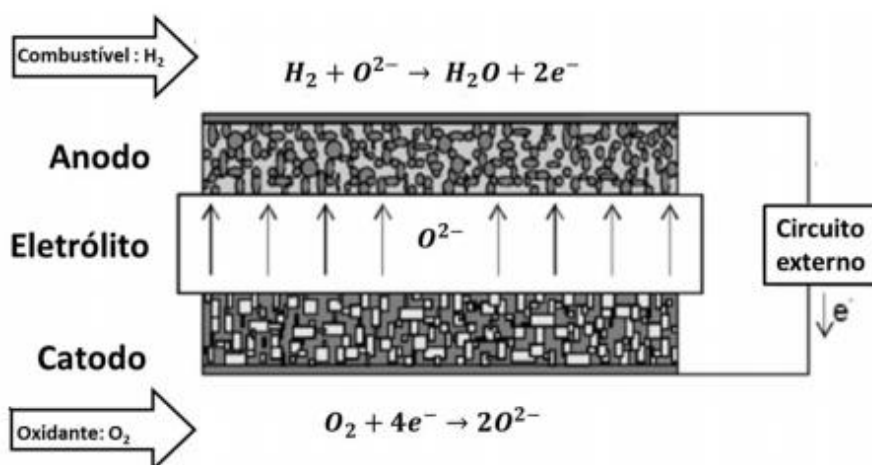
**Tabela 1:** Tipos de células a combustível e aplicações

<b>Tipo</b>	<b>Aplicação</b>
Alcalina (AFC)	> Espaçonaves > Aplicações militares
Membrana Polimérica (PEMFC)	> Veículos automotores e catalisador > Espaçonaves > Mobilidade
Ácido Fosfórico (PAFC)	> Unidades estacionárias (100kW a alguns MW) > Cogeração de eletricidade/calor
Carbonatos Fundidos (MCFC)	> Unidades estacionárias (algumas centenas de kW) > Cogeração de eletricidade/calor
Óxido Sólido (SOFC)	> Unidades estacionárias (de 10 a algumas centenas de kW) > Cogeração de eletricidade/calor

**Fonte:** Wendt et. al, 1999, adaptado

## 2.2 CÉLULAS COMBUSTÍVEIS DE ÓXIDO SÓLIDO

Os elementos principais que compõem uma célula combustível de óxido sólido, em inglês, *solid oxide fuel cell* (SOFC), é o eletrólito sólido denso situado entre dois eletrodos porosos, o ânodo e catodo. A geração de energia elétrica se dá pela reação de oxidação do combustível, que ocorre no ânodo, gerando elétrons que são utilizados na reação de redução do agente oxidante, reação que ocorre no cátodo. A reação de oxidação do combustível no ânodo ocorre consumindo íons oxigênio gerados no cátodo, que chegam ao ânodo por difusão através do eletrólito. O subproduto desse processo de geração de energia é o vapor de água (Maeland, 2009). A figura 2 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido e suas respectivas reações.



**Figura 2:** Esquema de funcionamento de uma SOFC. **Fonte:** Maeland, 2009

A geração de energia com a utilização destes dispositivos apresenta grandes vantagens como baixa contaminação, além do alto rendimento energético (Muñoz, 2013).

Nas SOFC seus componentes podem ser constituídos por materiais cerâmicos, metálicos ou vitrocerâmicos, onde os mesmos têm que possuir comportamento de expansão térmica ajustado, compatibilidade química e ser estáveis em atmosfera redutora e oxidante (Nascimento, 2009).

### 2.2.1 Eletrólito

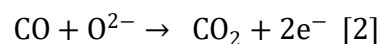
O eletrólito é responsável pela condução iônica de oxigênio que migra entre os eletrodos da célula que reage com o combustível e gera corrente elétrica. O eletrólito deve ser denso e impermeável aos gases que são difundidos nos eletrodos impedindo que haja mistura dos mesmos, apresentar condutividade iônica (maior que  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), resistência mecânica (maior que  $400 \text{ Mpa}$  à temperatura ambiente), compatibilidade e pouca reatividade com os eletrodos e ser estável em atmosferas oxidantes e redutoras na temperatura de operação da célula. (Badwal & Foger, 1997; Han, 2007).

Os eletrólitos podem ser fabricados principalmente por zircônia estabilizada com ítria (YSZ), céria dopada com gadolínio (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) (Florio, 2004).

O uso de zircônia estabilizada com ítria tem trazido resultados satisfatórios e será utilizada para aplicação prática neste trabalho. O óxido de ítria permite obter a estrutura cúbica da zircônia em temperaturas menores, formando vacâncias de oxigênio trazendo boa condutividade ao eletrólito e apresenta boa estabilidade química em relação aos outros componentes da célula (Cuenca, 2002).

### 2.2.2 Ânodo

No ânodo ocorre a reação de oxidação catalítica do gás combustível com os íons de oxigênio provenientes do cátodo. O ânodo da célula de óxido sólido deve apresentar condutividade elétrica, ser estável em atmosfera redutora, alta atividade eletrocatalítica, ser poroso (20 a 40%), ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula. O ânodo uma célula a combustível de óxido sólido pode ser sujeito a gases como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e, dependendo do combustível, também pode estar sujeito a alguns hidrocarbonetos e compostos de enxofre. As reações que ocorrem para a oxidação do combustível no caso do hidrogênio (equação 1) e do monóxido de carbono (equação 2) são descritas a seguir (Florio, 2004):



Os materiais mais utilizados para fabricação de ânodos são os compósitos cerâmico-metal sendo os mais comuns à base de níquel, cobre e do lantânio, mas também podem ser com óxidos de cério e titânio (Wang, 2004). A tabela 2 mostra relações dos compósitos cerâmico-metal para fabricação de anodos.

**Tabela 2:** Tipos de ânodos

Materiais à base de níquel		Fórmulas químicas representativas	Materiais à base de cobre	Materiais à base de latânio	Outros tipos de materiais
NiO/YSZ	YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (x~0,08-0,1)	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /GDC
NiO/SSZ	SSZ	$(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (x~0,8)	CuO <sub>2</sub> /YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cr <sub>1-y</sub> M <sup>*</sup> <sub>y</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /YSZ
NiO/GDC	GDC	Ce <sub>x</sub> Gd <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> (x~0,8/y~1,8)	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /SDC		
NiO/SDC	SDC	Ce <sub>x</sub> Sm <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> (X~0,8/y~1,9)			
NiO/YDC	YDC	Ce <sub>x</sub> Y <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> (X~0,8/y~1,96)			

M\* = Mn, Fe, Co, Ni. **Fonte:** Nascimento, 2009

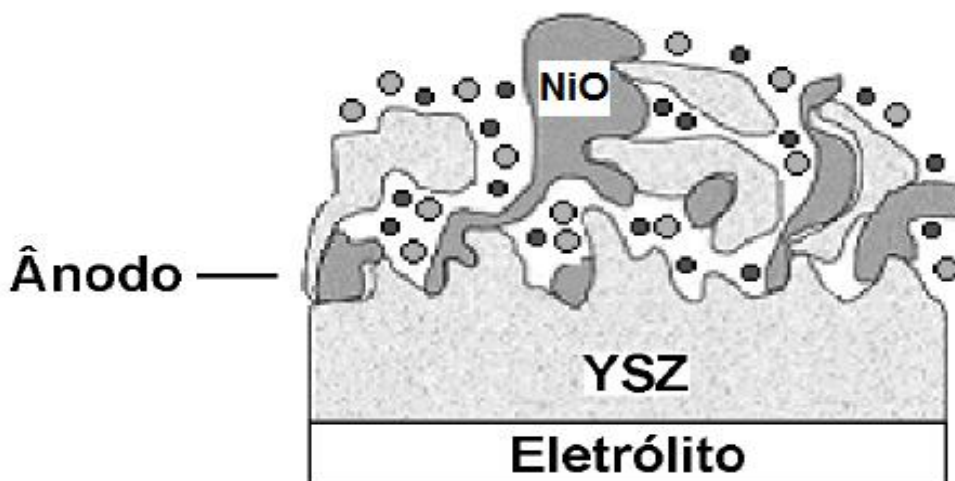
O ânodo fabricado por NiO/YSZ é mais utilizado por apresentar bons resultados, possui baixo custo, estabilidade em atmosfera redutora em altas temperaturas coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da SOFC e será objeto de estudo neste trabalho . O níquel atua como catalisador na reação de oxidação eletroquímica do combustível, além de ser responsável pela condutividade elétrica no ânodo (Yan, 2002)



No ânodo de NiO/YSZ a YSZ atua como elemento estrutural onde o níquel é disperso impedindo que as partículas de níquel se aglomerem durante o funcionamento da célula e contribui para diminuir a diferença dos coeficientes de expansão térmica do níquel e do eletrólito. O composto de NiO/YSZ não é reativo em faixas amplas de temperatura e não se mistura, portanto, permitem que a sua sinterização seja realizada por processos convencionais (Zhu, 2003).

A composição do ânodo através de NiO/YSZ não fornece a porosidade necessária para este componente, comumente são utilizados componentes formadores de poros como o grafite e amido de milho. Para este trabalho, o grafite será utilizado no estudo para atuar com essa funcionalidade. Os formadores de poros são evaporados durante a sinterização do composto ficando os poros presentes no ânodo (Lee et al, 2003).

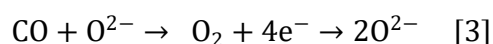
Na figura 3 é possível visualizar a representação da interface ânodo/eletrólito, sendo possível visualizar a região de tripla fase que compreende a interação entre a YSZ, o óxido de níquel e o combustível que possibilita a reação de oxidação do combustível.



**Figura 3:** Região trifásica do ânodo. **Fonte:** Nascimento, 2009.

### 2.2.3 Cátodo

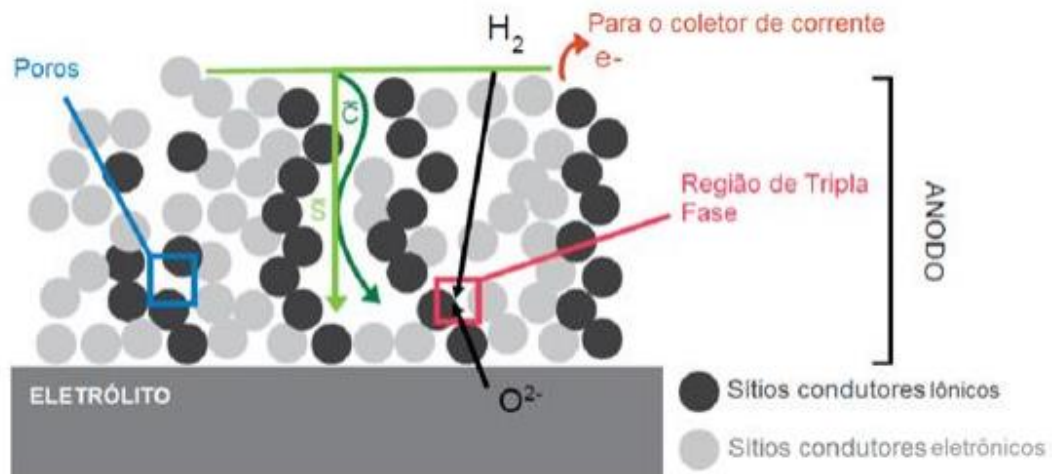
No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio puro ou do ar a íons de  $O_2$ . O cátodo da célula de óxido sólido deve apresentar compatibilidade com os coeficientes de expansão térmica dos outros componentes da célula, estabilidade química e microestrutural durante a operação da célula, alta condutividade eletrônica e iônica, estrutura porosa durante a operação da célula, alta atividade eletrocatalítica e ser estável em atmosferas altamente oxidantes. A equação 3 mostra a reação que ocorre na redução do oxigênio (Badwal, 1997):



Os materiais comumente usados para fabricação de cátodos são a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e a cobaltita de samário dopada com estrôncio (SSC). Para células que operam em altas temperaturas, a manganita de lantânio dopada com estrôncio é a mais utilizada, por possuir alta estabilidade e alta atividade catalítica, além de possuir coeficiente de expansão compatível com o material do eletrólito mais comum, que geralmente é a YSZ (Wincewicz, 2005).

### 2.2.4 Regiões de Tripla Fase

As propriedades de uma célula a combustível não dependem apenas da composição de seus materiais, mas também da disposição microestrutural. As reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos são interfaciais. Na célula as reações eletroquímicas serão efetivas quando forem realizadas em um local onde coexistem o material catalisador dos eletrodos porosos, o eletrólito e os gases reativos, portanto, os condutores eletrônico e iônico, assim como o gás combustível. Locais que acontecem essas reações são chamados de regiões de fase tripla (RTF) e estão espalhados ao longo da interface eletrólito/ eletrodo e pelo próprio volume do cátodo e ânodo (Filho, 2006). A figura 4 mostra a ilustração da região de tripla fase.



**Figura 4:** Desenho esquemático da interface ânodo/eletrólito com destaque para as regiões de tripla fase. **Fonte:** Filho, 2006

A geometria dos grãos, tamanho dos grãos, porosidade são características de grande relevância para maximizar a extensão da região de fase tripla e a permeação do gás combustível, podendo assim reduzir as polarizações por concentração e aumentar a condutividade da célula (Singhal, 2003).

Tem-se demonstrado extensivamente que o desempenho do ânodo de Ni/YSZ é dependente da quantidade de níquel e também de sua microestrutura. A microestrutura deve possuir tamanho recíproco de grãos de NiO e YSZ para que haja distribuição no suporte de ânodo (Minh, 1993; Nascimento, 2009).

## 2.3 CONFIGURAÇÃO DE MONTAGEM DE CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustível de óxido sólido têm seus componentes na forma sólida, sendo possível diversos meios de configuração de montagem da célula. As mais comuns são as com geometria tubular e as com geometria planar (Souza, 2011).

As células com configuração de geometria tubular possuem vantagens de diminuir as diferenças dos coeficientes de expansão térmica dos componentes da célula, porém, apresentam maior resistividade pelo caminho percorrido pela corrente elétrica diminuindo assim a eficiência da mesma (Souza, 2011)

As células com a configuração de geometria planar serão objeto do estudo deste trabalho. Possuem um design mais eficiente e barato comparado ao da tubular. O caminho percorrido pela corrente elétrica é menor e tem a facilidade de empilhamento dos componentes (Carrette, 2000).

As células montadas com a configuração planar podem ter suporte pelo eletrólito ou pelo ânodo. A forma de suporte deve garantir resistência mecânica da célula em seu funcionamento e sua manipulação. A célula suportada pelo eletrólito proporciona ótima estabilidade mecânica à célula, mas pelo fato do eletrólito ser denso, há aumento da resistividade elétrica e da temperatura de operação, por outro lado, a célula suportada pelo ânodo responde bem à estabilidade mecânica e não há aumento na resistividade elétrica, por ser bom condutor eletrônico (Mekhilef, 2012).

Para este trabalho, a configuração planar será montada com suporte pelo eletrólito, visto que a metodologia suporte de eletrodos em eletrólitos de óxido sólido por prensagem uniaxial é uma experimentação, o eletrólito, por ser denso, atende como suporte com propriedades mecânicas adequadas para essa experimentação. A figura 5 mostra a configuração de montagem suportada pelo eletrólito e suportada pelo ânodo.



**Figura 5:** Esquema de suporte de SOFC. **Fonte:** Almeida, 2014.

## 2.4 PROPRIEDADES DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÓXIDO MISTOS DE TERRAS RARAS

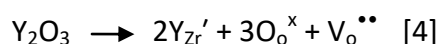
A zircônia, em sua forma pura, tem uma condutividade iônica baixa e possui estrutura cristalina monoclinica. A fase cúbica da zircônia é a de interesse para aplicação principalmente em eletrólitos de óxido sólido por ter condutividade iônica maior comparada com as zircônias tetragonal ou monoclinica (Boivi, 1998; Stevens 1986).

A zircônia muda sua estrutura para a forma tetragonal acima de 1170 °C e para a estrutura cúbica acima de 2370 °C, mas com adição de óxidos como de magnésio (MgO), de cálcio (CaO), ítria e céria (CeO<sub>2</sub>), essa fase pode permanecer estável a temperaturas inferiores, sendo assim presente em temperaturas de operação de uma SOFC (Tekeli, 2004).

Os elementos estabilizantes da zircônia apresentam criação de vacâncias de oxigênio que aumenta a mobilidade dos íons, porém, se houver concentração muito alta dessas vacâncias, provoca diminuição nessa mobilidade (Stevens, 1986).

O óxido de ítrio é o mais utilizado e será objeto de aplicação neste trabalho com função de estabilizar a zircônia e criar vacâncias de oxigênio, trazendo aumento nas suas propriedades elétricas e mecânicas, estabilidade em ambas atmosferas, oxidante e redutora, quando comparado com a zircônia pura (Tekeli, 2004).

A estabilização da zircônia com a ítria pode ser descrita por uma reação de defeitos pela notação de Kröger-Vink, onde para cada mol de óxido de ítria é criada uma vacância de oxigênio duplamente ionizada, sendo que  $Y_{Zr}'$  representa os cátions substituindo o zircônio gerando desbalanceamento de carga e  $V_o^{''}$  representa um vazio de oxigênio introduzido para efeito de compensação de carga (equação 4) (Nascimento, 2009),



Onde, (x) indica carga efetiva neutra, (') indica carga efetiva negativa, (') indica carga efetiva positiva.

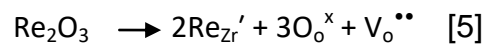
Neste trabalho foi utilizado o carbonato de terras raras  $Re_2(CO_3)_3$  utilizado neste caracterizado em trabalhos anteriores (Hwang, 2006; Meneses, 2010; Muñoz, 2013), onde o elemento majoritário é o óxido de ítrio. A tabela 3 mostra a composição percentual em massa de cada componente da terra rara.

**Tabela 3:** Composição do carbonato de terras raras

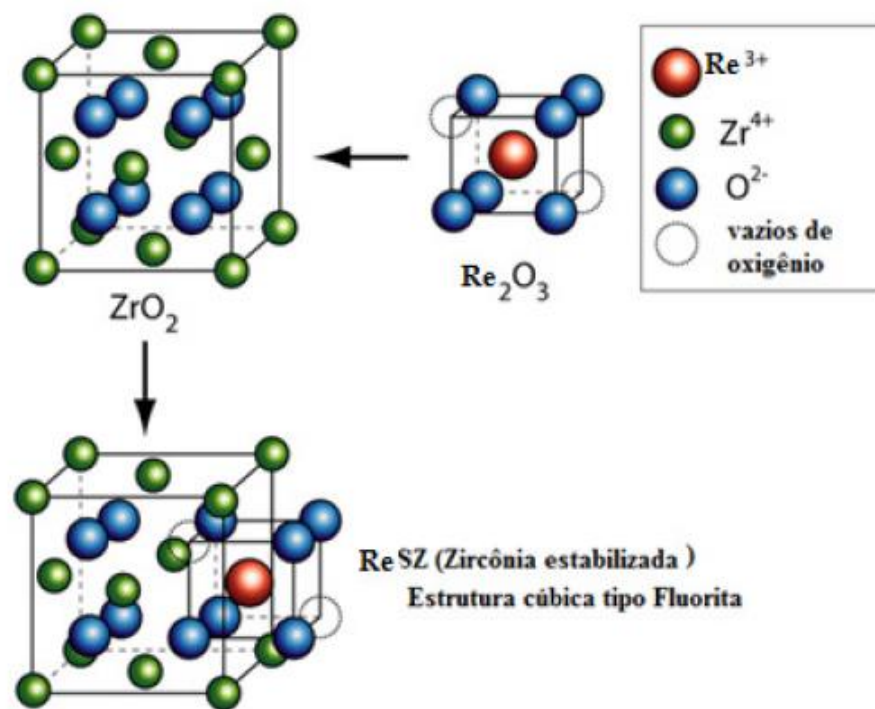
Composto químico	Quantidade (% massa)
$Y_2O_3$	75,88
$Dy_2O_3$	12,1
$Er_2O_3$	4,04
$Ho_2O_3$	1,94
$Tb_4O_7$	1,32
$Yb_2O_3$	0,97
$Gd_2O_3$	0,86
$Ce_2O_3$	0,46
$Tm_2O_3$	0,32

Fonte: Hwang, 2006

Utilizando a notação de Kröger-Vink aplicada ao carbonato de terras raras, onde  $Re_{Zr}'$  representa os cátions substituindo o zircônio gerando desbalanceamento de carga e  $V_o''$  representa um vazio de oxigênio introduzido para efeito de compensação de carga (equação 5) (Munoz, 2013):



Pela figura 6 é possível visualizar a aplicação da notação de defeitos de Kröger-Vink aplicada ao  $Re_2O_3$ .



**Figura 6:** Defeitos e/ou vazios de oxigênio. **Fonte:** Cajas, 2012

## 2.5 MÉTODO DE SÍNTESE E OBTENÇÃO DA YSZ

Existem diversos métodos de síntese empregados para obtenção de óxidos, os mais comuns são pela precipitação controlada, combustão, sol-gel e precursor polimétrico (Pechini) (Rodriguez-Páez, 2013). Neste trabalho, a síntese da YSZ foi realizada pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) por apresentar vantagens como oferecer a síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, além de apresentar homogeneidade química (Farou, 2011; Muñoz, 2013).

### 2.5.1 Método Dos Precursores Poliméricos (Pechini)

O método dos precursores poliméricos ou método de Pechini consiste na formação de um quelato através da adição de sais com os cátions de interesse a uma solução de algum ácido orgânico e etileno glicol sob constante agitação. O ácido atua como quelante unindo os cátions dissolvidos na forma de sais na forma de cloretos, carbonatos, hidróxidos e nitratos (Brito, 2009).

O quelato formado é sujeito à poliestерificação com um poliácido (etileno glicol) ao ser aquecido. O composto final deve ser levado para calcinação para obtenção do óxido desejado entre 200 °C e 300 °C, resultando em um pó escuro (Venceslau, 2012; Brito, 2010). O pó resultante da calcinação possui material orgânico em sua composição, sendo necessário um tratamento térmico em torno dos 600°C para remoção dos orgânicos da composição do óxido (Ries et al., 2003; Muñoz, 2013).

O método de Pechini apresenta vantagens como a possibilidade de obtenção de pós nanométricos, síntese a baixas temperaturas e baixa contaminação, e desvantagens como o alto custo de alguns reagentes e formação de pós aglomerados sendo necessário passar por um processo de moagem posterior (Brito, 2009).



## 2.6 TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO DE PÓS

### 2.6.1 Moagem

As propriedades finais dos materiais cerâmicos são influenciadas por sua microestrutura e pela presença de defeitos microestruturais, essas características são determinadas principalmente pelas etapas de processamento utilizadas, portanto todas essas etapas são importantes para obtenção de um produto final com maior confiabilidade (Córdoba, 2007).

Grande variedade de métodos físicos e químicos estão disponíveis para preparação de pós finos e ultrafinos. Dentre esses métodos, os métodos mecânicos que produzem pós submicrométricos e nanométricos são classificados de moagem de alta energia. Equipamentos típicos desse tipo de processamento são o moinho a jato, planetário e atritor e têm sido utilizados em escala laboratorial e industrial (Aranachalan, 1991).

A moagem por moinho de atrito ocorre através de choque mecânico entre as partículas e corpos moedores, normalmente realizada em meio úmido. Esse tipo de moagem possui elevado desgaste do equipamento e pode haver contaminação dependendo do meio de moagem empregado, porém possui baixa perda de material comparada a outros tipos de moagem, além de garantir boa homogeneização (Mio, 2002).

### 2.6.2 Compactação de Pós

Existem diversos tipos de conformação de pós por compactação. Os principais são a prensagem isoestática, extrusão e uniaxial (Cajas, 2012). A conformação de pós por prensagem uniaxial é uma das técnicas mais utilizadas devido ao seu baixo custo e alta produtividade. É importante o controle dos diversos fatores nessa etapa, pois parte de defeitos encontrados no produto final são advindos dessa etapa.

Na prensagem isoestática a compactação do pó ocorre no interior de um molde flexível onde atua um fluido pressurizado. Nesse tipo de prensagem é assegurada uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde.

Normalmente é utilizado para fabricação de peças com formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções (Albero, 2000).

A conformação através da prensagem uniaxial pode ser a frio ou quente. A prensagem uniaxial a frio consiste em preencher a cavidade de um molde rígido com o material granulado e aplicar uma pressão uniaxial através de êmbolos simples ou de dupla ação através de prensas mecânicas ou hidráulicas até que o corpo possua densidade e resistência mecânica para ser retirada do molde (Santos, 2011).

A prensagem uniaxial a quente utiliza uma matriz de caberto cementado, tungstênio, cerâmica ou grafite onde é depositado o pó que é aquecido por uma corrente elétrica à baixa voltagem através da matriz. A temperatura e pressão são aplicadas simultaneamente ao longo do eixo da matriz. Normalmente esse tipo de prensagem é utilizada para conformação de peças grandes ou quando o material utilizado é de difícil sinterização (Albero, 2000).

### **2.6.3 Sinterização**

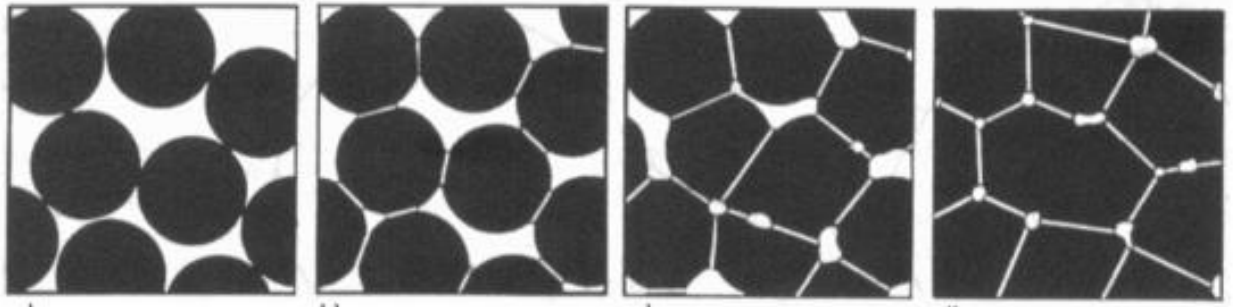
A sinterização é uma técnica de processamento de materiais cerâmicos que consiste em ligar partículas de uma estrutura sólida por transporte de massa que ocorrem em escala atômica. Promove alterações ao produto cerâmico como a redução na área específica total, redução de porosidade e coalescência das partículas, redução no volume aparente total, aumento da resistência mecânica e condutividade térmica (VanVlack, 1973; Marchi, 1999).

Características como tamanho de partícula, granulometria, densidade aparente e teor de contaminantes são importantes para adaptação do material cerâmico ao processo de sinterização. As partículas que são empregadas nessa técnica possuem tamanho de partícula entre 0,1 a 500µm. Materiais cerâmicos com partículas de tamanhos diferentes tendem a ter maior empacotamento formando cerâmicas mais densas após o processamento da sinterização. Quando se utiliza um material cerâmico com partículas do mesmo tamanho o empacotamento se dá por parte das próprias partículas e outra parte por vazios, ao utilizar um material com

tamanhos de partículas diferentes as mesmas tendem a se arranjar ocupando os espaços vazios. (Silva, 1998; Almeida, 2014).

A sinterização pode ser dividida em três estágios, que são estágio inicial, intermediário e final. No estágio inicial as partículas que estão em contato iniciam a formação dos “pescoços” entre as partículas vizinhas para que ocorra a difusão. Nesse estágio é provocado diferença de tensões, devido a diferença de curvatura, entre a superfície do pescoço e o contorno de grão induzindo diferentes concentrações de vacância (Yoshito, 2011).

No estágio intermediário há aproximação dos centros das partículas formando uma rede de poros cilíndricos e interconectados, há início de coalescência (crescimento de grãos) que gera o estágio final, onde há presença de poros fechados e esféricos devido à esse fenômeno (Yoshito, 2011; Almeida, 2014).



**Figura 7:** Etapas de sinterização. **Fonte:** Almeida, 2014

## 2.7 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE ELETRODOS EM CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO

Os métodos de deposição dos eletrodos em células de óxido sólido podem ser físicos e químicos. Dentre eles, os principais são as técnicas de deposição química/eletroquímica de vapor, deposição por plasma (*sputtering*), colagem de fita (*tapecasting*), calandragem de fita (*tape calendering*), impressão sobre tela (*screen printing*), recobrimento por imersão (*dip coating*), recobrimento por nebulização (*spray coating*), eletroforese e nebulização a úmido (*wet spray*) (Badwal, 1997; Stöver, 2005).

As deposições pelos métodos químicos apresentam vantagens como menor custo, rapidez e possibilidade de recobrimento de grandes áreas com fácil controle estequiométrico (Kuo, 1990).

Para este trabalho, será estudado o comportamento da técnica de deposição física do ânodo através de prensagem uniaxial do eletrólito e do ânodo seguida de sinterização. Essa técnica reduz os custos significativamente da fabricação da célula e é simples e reproduzível. Alguns trabalhos como Almeida (2014), Garcia (2010), são utilizados a combinação da prensagem com outros métodos como, por exemplo, a prensagem do eletrólito e deposição dos eletrodos pelos métodos já citados anteriormente.

### 2. 7.1 Formadores de poros

É necessário que o ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido seja poroso (Wang, 2004). A aplicação da metodologia de produção ânodo de NiO/ReYSZ na célula de óxido sólido a partir da prensagem uniaxial não permite a obtenção de porosidade dos eletrodos apenas com a deposição do suporte. Formadores de poros atuam de forma a serem eliminados durante a etapa de sinterização formando porosidade desejada nos eletrodos.

Os formadores de poros devem ser distribuídos de forma homogênea pela composição do suporte de ânodo e ser inertes quimicamente em relação aos outros componentes além de não deixar resíduo após o processo de sinterização da amostra. Alguns formadores de poros utilizados podem ser o amido de arroz, grafite e negro de fumo (Sanson, 2008).

## 2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.8.1 Análise Térmica

A técnica de caracterização através de análise térmica permite o acompanhamento de modificações que ocorrem no material de estudo em função da variação da temperatura enquanto o mesmo é submetido a uma atmosfera específica e uma programação controlada. As técnicas mais utilizadas na análise térmica são a termogravimétrica (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC) (Skoog, 2009; Almeida, 2014).

Pela análise termogravimétrica é possível visualizar, em função da temperatura e/ou tempo, as alterações na variação de massa da amostra, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que o material analisado começa a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição (Canevaloro, 2004). A curva obtida mostra a variação de massa em termos de percentuais. A curva obtida da análise termogravimétrica é acompanhada pela curva da análise térmica diferencial que através dessa é possível estimar a eliminação de compostos pela variação em massa em função da temperatura e/ou tempo (Godinho, 2007; Skoog, 2009).

A análise térmica através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite a medição da diferença de energia entre o material de estudo e um material de referência em função de um programa. Através dessa análise é possível determinar a temperatura de fusão e cristalização, as entalpias e a temperatura de transição vítrea (Canevaloro, 2004).

### 2.8.2 Difração de Raios X

A análise por técnicas de difração de raios X são utilizadas na determinação estrutural de sólido cristalino. Através das ondas de raios X, que possuem altas energias e comprimentos de onda curtos (ordem de  $10^{-10}$  m), pode-se determinar as posições dos átomos ou íons que compõem um sólido cristalino (Almeida, 2014).

Os raios x são ondas de radiação eletromagnética que permitem visualizar informações sobre ângulos, posições relativas de íons e comprimento de ligação do material analisado (Callister, 1940). Um feixe de raio X por ter pequeno comprimento

de onda pode ser difratado por uma rede de cristal. A difração acontece quando um feixe de raios X que incide sobre planos cristalinos com distância interplanar  $d$ , ângulo de incidência  $\theta$  são refletidos por dois planos subsequentes. Quando a diferença no percurso de dois raios refletidos for um número inteiro de onda será observada a interferência construtiva gerando um feixe de raios X difratado que será intenso quando o ângulo de incidência com a superfície cumprir a Lei de Bragg, caso seja diferente de um número inteiro de onda haverá superposição destrutiva e não será observado nenhum tipo de sinal de raios X (Skoog, 2009). A Lei de Bragg pode ser utilizada para o cálculo das distâncias entre planos, equação 6 (figura 8):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [6]$$

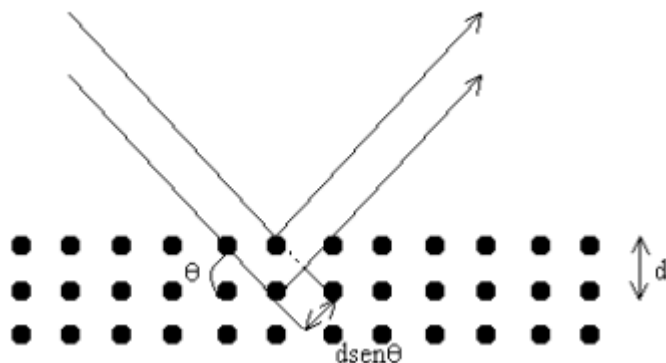
Onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação monocromática utilizada

$n$  é um número inteiro

$\theta$  é o ângulo de difração dos feixes de raios-x

$d$  é o espaçamento interplanar (parâmetro que se deseja medir)



**Figura 8:** Difração de raios X. **Fonte:** Piccolli, 2008.

### **2.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas de caracterização mais utilizadas para caracterização de superfícies e interface de materiais sólidos. A partir dessa técnica são obtidas imagens com altas resoluções e maiores aproximações quando comparada a técnica de microscopia ótica (Almeida, 2014).

Ao obter uma imagem por microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons é incidido sobre a superfície da amostra, e então alguns tipos de sinais são produzidos a partir da superfície, incluindo elétrons secundários, retroespalhados, fótons fluorescentes de raios x entre outros. Esses sinais produzidos possuem cada um, um tipo de imagem que é auxiliar a caracterização da amostra (Skoog, 2009).

Pelos elétrons secundários são geradas imagens com aparência tridimensional que possuem maior resolução e facilidade de interpretação. Os elétrons retroespalhados, advindos das interações entre o feixe de elétrons e os núcleos dos átomos da amostra, possibilitam detectar a variação química do sólido. Os fótons de fluorescência de raios x possibilitam a determinação qualitativa e quantitativa de elementos que compõe a amostra, esses tipos de detectores raios x são conhecidos como EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) (Skoog, 2009).

### **2.8.4 Densidade Aparente e Porosidade**

A densidade e porosidade influenciam diretamente nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas e elétricas finais dos materiais de forma geral (Muñoz, 2013; Galmarini, 2011).

Eletrólitos sólidos de células a combustível de óxido sólido devem possuir densidade superior a 92%, resistência mecânica e ser impermeável aos gases que são difundidos nos eletrodos impedindo que haja mistura dos mesmos. Resistência à flexão, dureza e módulo de elasticidade diminuem com o aumento da porosidade do material (Badwal & Foger, 1997). Eletrodos devem possuir porosidade de 20 a 40% para permitir a difusão de gases na célula (Wang, 2004).

Medidas de densidade aparente e porosidade são importantes para caracterização de eletrólitos e eletrodos para verificar se a amostra possui

densidade compatível com a teórica no caso de eletrólitos e para verificar se possui porosidade aceitável para eletrodos.

Diversos métodos podem ser utilizados para medir porosidade como a porosidade de Arquimedes, porosimetria por intrusão de mercúrio, técnica ultrassônica do domínio do tempo entre outros. Pelo método de Arquimedes é possível determinar a porosidade e a densidade de Arquimedes de uma amostra, onde a principal vantagem desse método é o baixo custo, porém como desvantagem há o fato da água não conseguir penetrar em microporos devido a sua tensão superficial, portanto são medidas apenas de densidade e porosidade aparente, pois pelo método só é possível quantificar os poros abertos (He et al 2013; Almeida, 2013).

Para calcular a densidade aparente ( $D_c$ ) e consequente cálculo da porosidade, pelo método de Arquimedes, é utilizada a equação 7 (Villas-Bôas, 2013):

$$D_c = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_L \quad [7]$$

onde,  $M_s$  é a massa seca da amostra,  $M_u$  a massa úmida,  $M_i$  a massa imersa e  $\rho_L$  é a densidade da água destilada ( $\text{g/cm}^3$ ). Em seguida é determinado a densidade relativa da amostra pela equação 8:

$$D_r = \frac{D_c}{D_t} * 100 \quad [8]$$

Em que  $D_t$  é a densidade teórica do material, que para zircônia dopada com 11% mol de óxido de ítria é  $5,86 \text{ g/cm}^3$  (Souza, 2016). A partir da determinação da densidade teórica é possível obter a porosidade da amostra pela equação 9 (Almeida, 2013):

$$P = 100 - D_r \quad [9]$$



### 2.8.5 Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância é utilizada para caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores, dielétricos) e dispositivos eletrônicos. A técnica consiste em aplicar sobre a amostra um estímulo elétrico e observar o resultado. Vários estímulos podem ser usados, porém o mais comum é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal e fazer a medição das partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência (Chinaglia, 2008).

Os resultados de condutividade total da amostra dependem das características que compõe a mesma, como sua composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos e tamanho de grão (Barsoukov & Macdonald, 2005).

A técnica de espectroscopia de impedância geralmente utiliza estímulos de voltagem alternada com pequena amplitude e frequência variável, equação 10:

$$V(t) = Vm.Cos(wt) \quad [10]$$

E então é gerada uma resposta também alternada e de pequena amplitude em corrente, equação 11:

$$I(t) = Im.Cos(wt + \theta) \quad [11]$$

Normalmente a faixa de frequência utilizada na análise de espectroscopia de impedância varia de  $10^{-2}$  até  $10^7$ Hz. O estímulo e a resposta da análise se relacionam através da lei de Ohm, equação 12:

$$V(t) = Z \times I(t) \quad [12]$$

Onde, Z é dada por uma parte real (Re) e a uma parte imaginaria (img) e representa a impedância do material, equação 13:

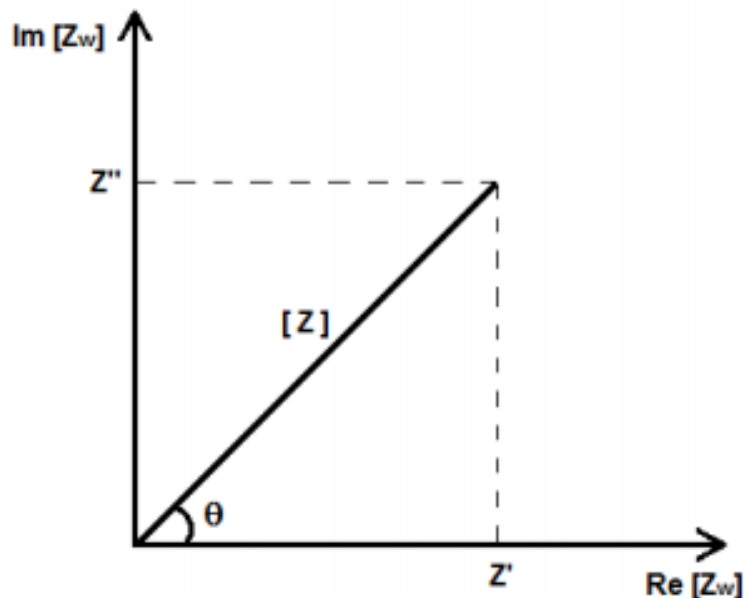
$$Z = Re(Z) + j \text{img}(Z) \quad [13]$$

A parte real e imaginária pode ser expressa em coordenadas cartesianas (figura 9), Utilizando a representação de Fresnel no plano complexo, equação 14 (Muñoz, 2013; Ávila, 1997):

$$Z(w) = Z' + jZ'' \quad [14]$$

onde O ângulo  $\theta$  representa a diferença de fase entre a tensão e a corrente, podendo ser escrito pela equação 15:

$$\theta = \cot \frac{Z''}{Z'} \quad [15]$$

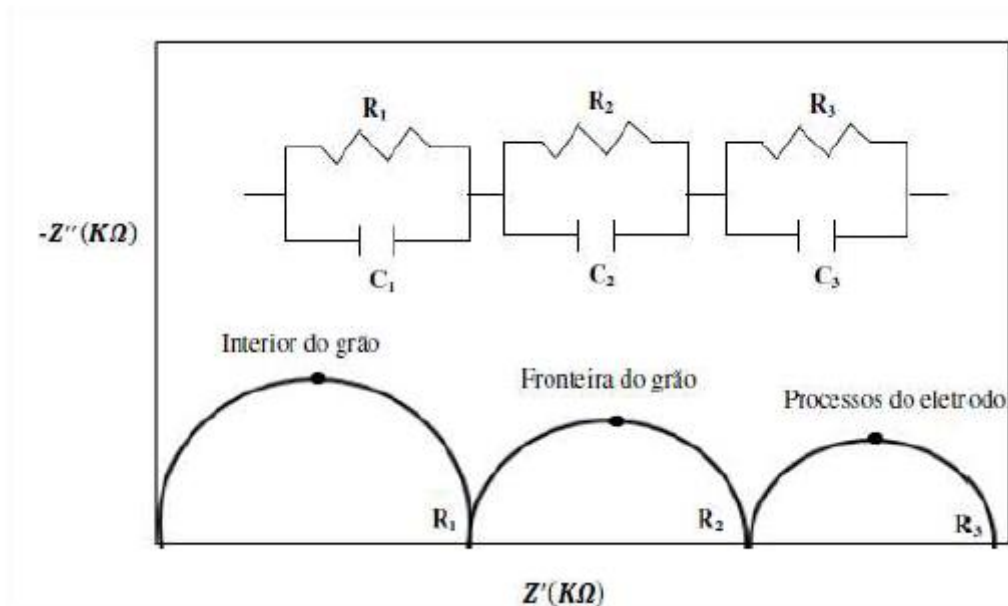


**Figura 9:** Impedância  $Z$  representada no plano complexo. **Fonte:** Martínez, 2012.

Diferentes regiões de uma cerâmica condutora são caracterizadas por um elemento resistivo ( $R$ ) e um elemento capacitivo ( $C$ ) conectados em paralelo, então na análise do espectro de impedância são identificados esses elementos sendo possível relacionar às diferentes regiões da amostra. Os tempos de relaxação ( $\tau$ ) dos elementos em paralelo RC é dado pela multiplicação de  $R$  e  $C$  ( $\tau = RC$ ). O espectro de impedância visualizado permite a identificação de diferentes elementos RC, podendo ainda fornecer informações acerca de qual região

da amostra a análise está se tratando (MUÑOZ, 2013). A representação da análise de impedância dessa forma oferece base para a construção dos gráficos denominados diagrama de Nyquist. A representação gráfica dos espectros é dada parte imaginária impedância  $Z''$  como a componente capacitiva em função da parte real  $Z'$  como componente resistiva (Irvine et al., 1990; Skoog, 2009).

A figura 10 mostra uma representação de um diagrama de Nyquist idealizado contendo três semicírculos. Cada elemento  $RC$  representa um semicírculo do qual é possível extrair os valores de  $R$  e  $C$  individualmente. Os valores de  $C$  são obtidos pela aplicação da relação  $\omega_{\max} RC = 1$  à frequência no ponto máximo de cada semicírculo e os valores de  $R$  são obtidos das interseções no eixo  $Z'$  como é apresentado na figura e os valores (Irvine et al., 1990; Muñoz, 2013).



**Figura 10:** Representação de um diagrama de Nyquist idealizado contendo três semicírculos. **Fonte:** Cajas, 2012.

Analisando a impedância resultante do circuito equivalente e manipulando-o matematicamente, exemplo  $R1C1$ , é possível demonstrar que este circuito  $RC$ , no caso o atribuído a efeitos resistivo/capacitivos no interior do grão, fornece a equação de um semicírculo centrado no ponto:  $(Z', Z'') = (\frac{R_1}{2}, 0)$ , permitindo validar a analogia adotada do circuito equivalente. A impedância de um elemento puramente resistivo é a própria resistência  $Z_{R1} = R1(Z', Z'')$ . Para um capacitor ideal tem-se que a

capacitância é dada por  $C = \frac{Q}{V}$ , onde  $Q$  é a carga armazenada no capacitor e  $V$  a tensão entre suas placas. A corrente  $I$  pode ser expressa da forma:  $I = \frac{dQ}{dt}$ , e expressando  $V$  na forma de números complexos  $V = V_m e^{i\omega t}$ , tem-se (equação 16) (Irvine, et. al, 1990; Muñoz, 2013):

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega C V_m e^{i\omega t} \quad [16]$$

Então a impedância de um capacitor  $C1$  é dada pela equação 17:

$$Z_{C1} = \frac{V}{I} = \frac{V_m e^{i\omega t}}{i\omega C_1 V_m e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C_1} \quad [17]$$

Para o circuito  $R1C1$  mostrado na figura 10 tem-se a impedância equivalente dada pelas equações 18 e 19:

$$\frac{1}{Z_{R1C1}} = \frac{1}{Z_{R1}} + \frac{1}{Z_{C1}} \quad [18]$$

$$\frac{1}{Z_{R1C1}} = \frac{1}{R1} + i\omega C1 = \frac{1 + i\omega R1C1}{R1} \quad [19]$$

Portanto, a impedância total do circuito  $R1C1$  é:

$$Z_{R1C1} = \frac{R1}{1 + i\omega R1C1} \quad [20]$$

Multiplicando o numerador e denominador por  $(1 - i\omega R1C1)$  pode-se escrever a impedância complexa do circuito  $R1C1$  através de sua parte real ( $Z'$ ) e sua parte imaginaria ( $Z''$ ). Tendo que  $(i)^2 = -1$ , obtém-se a equação 21:

$$Z = \frac{R1}{1 + (\omega R1C1)^2} - i \frac{(\omega R1^2 C1)}{1 + (\omega R1C1)^2} \quad [21]$$

Escrito na forma de Fresnel  $Z = Z' + iZ''$  Separando a parte real da imaginaria obtém-se as equações 22 e 23:

$$Re[Z(\omega)] = \frac{R1}{1 + (\omega R1C1)^2} = Z' \quad [22]$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = -\frac{(\omega R1^2 C1)}{1 + (\omega R1 C1)^2} = Z'' \quad [23]$$

Reescrevendo a parte imaginária de  $Z$  em função da parte real chega-se na equação 24:

$$(Z')\omega R1 C1 = -Z'' \rightarrow \omega R1 C1 = \frac{-Z''}{Z'} \quad [24]$$

Substituindo a equação 24 em  $Z'$  (equação 22), chega-se a equação 25:

$$Z' = \frac{R1}{1 + \left(\frac{-Z''}{Z'}\right)^2} \quad [25]$$

Desenvolvendo matematicamente obtém a equação 26:

$$(Z')^2 - R1(Z') + (Z'')^2 = 0 \quad [26]$$

Expressão que escrita na forma de quadrado perfeito, após adicionar-se  $\frac{R1^2}{4}$  em ambos lados, transforma-se em:

$$(Z')^2 - R1(Z') + \frac{R1^2}{4} + (Z'')^2 = \frac{R1^2}{4} \quad [27]$$

$$\left[(Z') - \frac{R1}{2}\right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R1}{2}\right]^2 \quad [28]$$

A relação resultante é a equação paramétrica de uma circunferência no plano complexo, centrada no ponto :  $(Z', Z'') = \left(\frac{R1}{2}, 0\right)$  mostrando que a resposta elétrica das amostras pode ser modelada por circuitos  $RC$  em paralelo (Irvine, et. al, 1990; Muñoz, 2013).

O primeiro semicírculo de Nyquist está na região de altas frequências e refere-se a migração dos íons através do interior do grão. O segundo semicírculo está na região de frequências intermediárias e faz referencia a migração dos íons através da região de contorno de grão. Por fim, o terceiro semicírculo está na região de baixas frequências e possui relações com as reações na interface eletrodo/eletrólito (Ferreira, 2011).

A variação da impedância da célula está relacionada com os vários processos físico-químicos que contribuem para sua resistência interna e determinam seu comportamento dinâmico numa determinada faixa de frequência (Tarocô, 2009).

Em análises de espectroscopia de impedância em eletrólitos foram associadas a presença de porosidade na amostra com o aumento da resistividade total da mesma. A presença de poros diminui a área da secção transversal disponível para passagem dos íons e aumentam a distância percorrida pelos portadores de carga, pois necessitam contornar os poros (Ferreira, 2011).

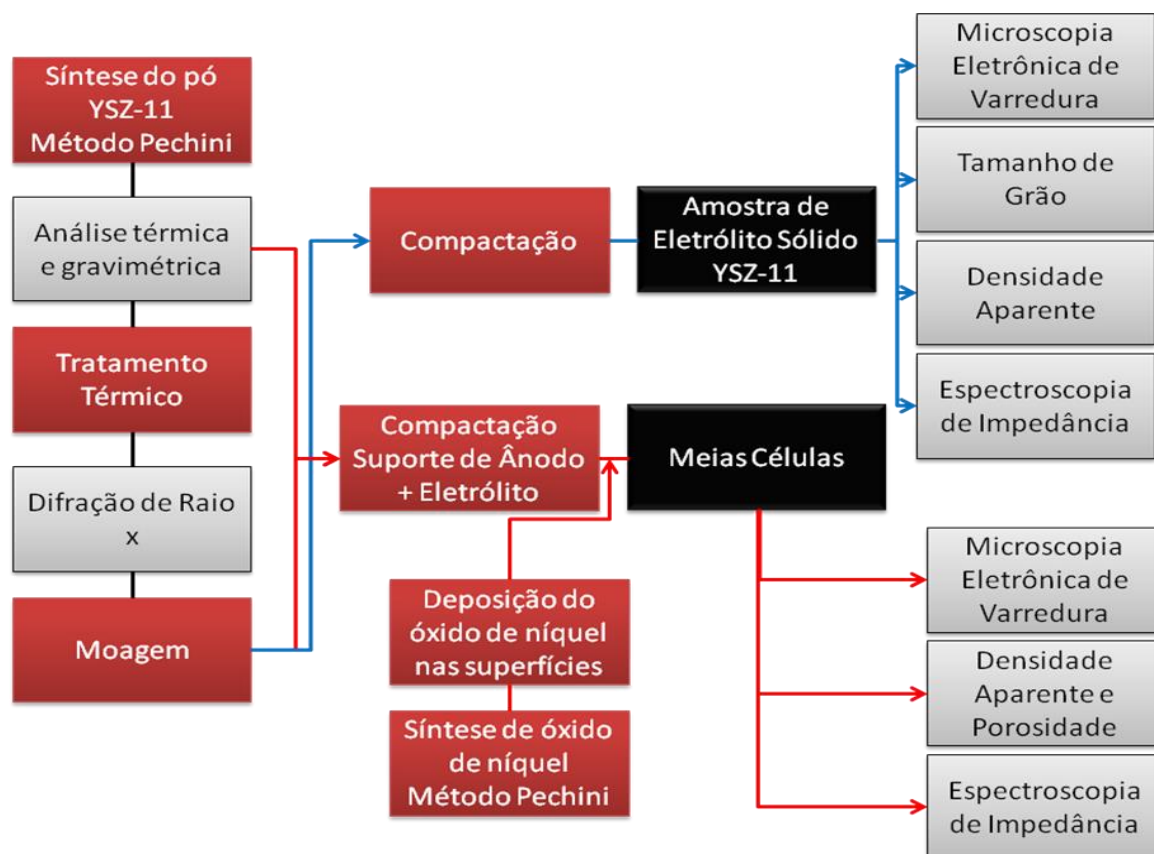
Em análise espectroscopia de eletrodos, a porosidade do ânodo favorece a difusão do gás na região de tripla fase, limite das três fases, onde eletrodos, eletrólitos e gás formam uma interface, consequentemente a condutividade eletroquímica aumentou (Seyednezhad, 2017).

### 3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para obter a zircônia estabilizada com 11% mol de óxido de ítria e óxido de níquel foi utilizado o método dos precursores poliméricos Pechini. Para isso foram usados os seguintes reagentes:

- (IV) Butóxido de zircônio, solução em 1-butanol ( $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ )-Merck
- Carbonato de terras raras  $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$
- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), grau analítico.
- Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), grau analítico.
- Etileno Glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), grau analítico.
- Ácido Cítrico monohidratado ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), grau analítico.
- Acetato de Níquel II  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A figura 11 mostra os procedimentos experimentais realizados no trabalho.



**Figura 11:** Fluxograma de métodos experimentais

Para este trabalho, foi realizada a síntese de zircônia dopada com 11% mol de óxido de *ítria*. A porcentagem de dopagem 11% foi tomada para esse trabalho devido às caracterizações prévias em Souza (2016; autoria própria) que comparou com a porcentagem de 9% e obteve valores de condutividade maior (Souza, 2016), além de poder completar uma faixa de diversas amostras com diversas porcentagens estudadas por Muñoz (2013). A matéria prima resultante da síntese foi caracterizada por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), passou por tratamento térmico a 550°C e 800°C e foi caracterizada por difração de raios-X (DRX).

A fim de caracterizar a aplicação da zircônia dopada como eletrólito sólido, nomeada como *YSZ-11*, onde o primeiro termo refere-se a zircônia dopada com óxido de *ítria* e o segundo termo para a porcentagem de dopagem, o pó foi compactado e sinterizado dando origem à amostra, caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tamanho de grão, densidade aparente e espectroscopia de impedância.

A aplicação da metodologia de suporte de ânodo em células de óxido sólido consiste na prensagem uniaxial do eletrólito juntamente com o suporte de ânodo. Foram construídas amostras de meias células simétricas eletrodo-eletrólito-eletrodo, com o suporte de ânodo com o mesmo material do eletrólito, variando apenas a morfologia, que será descrito posteriormente. O catalisador de óxido de níquel foi sintetizado pelo método de Pechini. As amostras das meias células foram construídas e caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, densidade aparente e espectroscopia de impedância.



### 3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA YSZ-11

A amostra YSZ-11 foi sintetizada utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini). Foram utilizados o tetra Butóxido de zircônio (TBZ) e o carbonato de terras raras como precursores das amostras. O carbonato de terras raras  $Re_2(CO_3)_3$  utilizado para dopar a zircônia, já foi caracterizado em trabalhos anteriores e descrito neste trabalho (Muñoz, 2013; Hwang, 2006).

Foram preparadas três soluções:

- 1- Ácido cítrico sólido foi dissolvido com etileno glicol na relação de 1:4 em um béquer sob agitação constante num agitador magnético com aquecimento de 70 °C;
- 2- Tetra butóxido de zircônio (TBZ) dissolvido numa solução 2,6 mol/L de ácido nítrico para fácil hidrólise sob agitação constante;
- 3- Carbonato de ítrio foi dissolvido numa solução 0,3 mol/L de ácido nítrico sob agitação constante.

Após a completa dissolução das três soluções, as soluções 2 e 3 foram adicionadas à solução 1. Após a homogeneização de todos os componentes, foi adicionado hidróxido de amônio para diminuir a acidez da solução, devido à adição de ácido nítrico, tendo leitura controlada por um pH-metro até atingir um pH 9.

A fim de eliminar o solvente e favorecer as reações de polimerização a solução foi colada em uma chapa de aquecimento com constante agitação à 120°C, criando uma resina viscosa que foi levada ao forno mufla para secagem com temperatura de 250°C por aproximadamente 18 horas. Após passar pelo forno as amostras resultaram em pós escuros e homogêneos posteriormente desagregados em almofariz figura 12.



**Figura 12:** Pó calcinado resultante da resina polimérica

O pó foi caracterizado por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) e difração de raios X (DRX). A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) foi realizada para identificar a temperatura de transição de fase do óxido e a decomposição mássica da amostra. A análise da amostra foi realizada no laboratório de análises instrumentais do Campus Gama, da Universidade de Brasília, no equipamento de modelo Tx SDT Q600. Utilizaram-se cadinhos de platina com taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C.

Considerando o resultado das análises térmicas, o pó foi pré-calcinado a 550°C para evaporação de resíduos orgânicos e então realizada a difração de raios X (DRX) para identificar as fases cristalinas estabilizadas considerando o teor de aditivo utilizado e as temperaturas de pré-calcinação. A análise foi realizada no laboratório de difração de raio-x, do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, utilizando o equipamento de modelo Rigaku Ultima IV. As condições foram com os parâmetros de faixa 20 a 80°, passo de 0,05° e velocidade de 5°C/min. Os resultados da difração foram comparados com as bases de dados existentes utilizando o programa *crystallographic Search-Match*.

Após a pré-calcinação (tratamento térmico) a 550°C, com objetivo de romper os aglomerados e preparar o pó para as posteriores aplicações, foi realizada a moagem mecânica em um moinho de atrito (figura 13), do laboratório de materiais

do Campus Gama da Universidade de Brasília, onde a moagem do pó foi realizada com álcool isopropílico e bolas de zircônia sinterizadas (aproximadamente 2 mm de diâmetro) em uma relação mássica de 1:4, ou seja, para cada grama de pó foram adicionados 4 gramas dos agentes utilizados na moagem. O moinho ficou em constante agitação por 1 hora com velocidade de 1000 rpm. A mistura foi seca em uma chapa de aquecimento para evaporação da parte líquida, foram retiradas as bolas de zircônia e desagregado o pó em almofariz de ágata que seguiu para peneiramento em uma peneira de 0,045 mm de abertura da malha, resultando em pó fino.

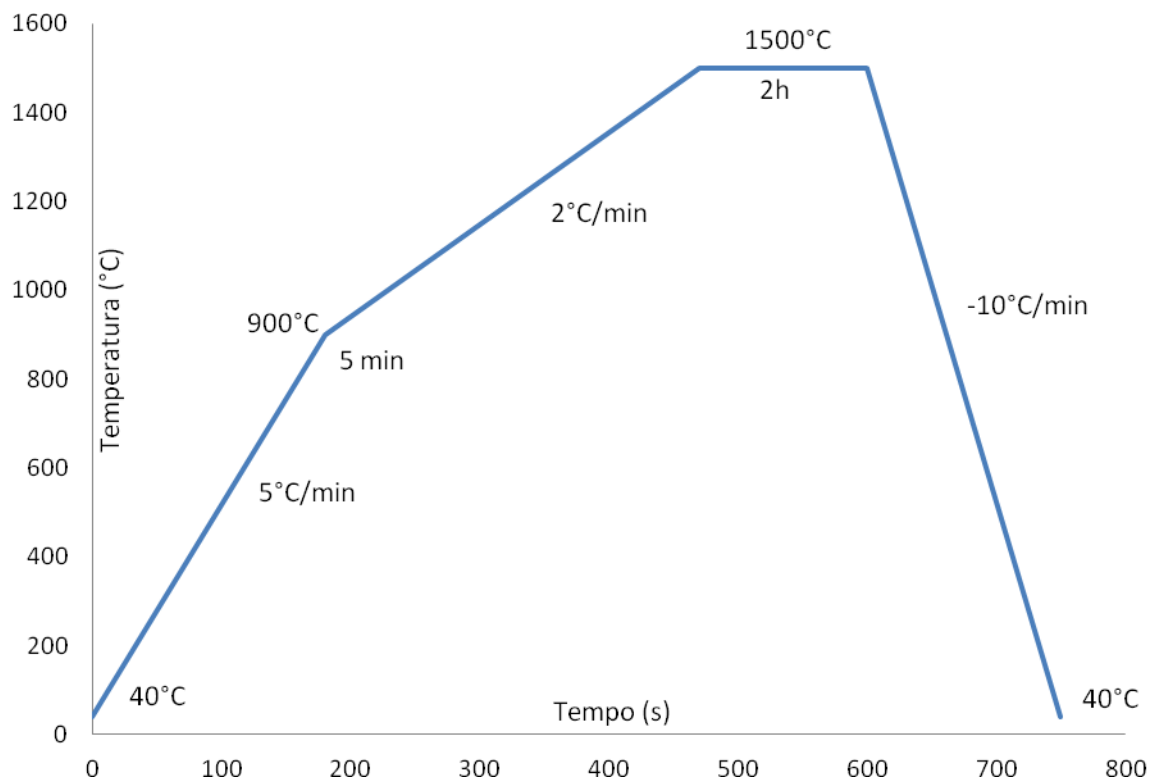


**Figura 13:** Moinho de atrito

### 3.2 OBTENÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO DE YSZ-11 E CARACTERIZAÇÃO

Para confecção do corpo de prova o pó foi compactado por prensagem uniaxial a frio, do laboratório de materiais da Universidade de Brasília, Campus Gama, em matriz cilíndrica de aproximadamente 10 mm de diâmetro. Foram utilizados aproximadamente 0,15g de pó e a pressão para a compactação utilizada foi 187 MPa durante 30 segundos.

O corpo de prova compactado foi sinterizado no forno de modelo NABERTTHERM LHT407GN6 da Universidade de Brasília, onde as amostras foram aquecidas 900°C em uma taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de 5 minutos nesta temperatura. Após o primeiro aquecimento foi realizado o segundo aquecimento até 1500 °C a uma taxa de 2°C/min por duas horas. A taxa de resfriamento após o processo foi de 10°C/min até 40 °C. O cronograma de sinterização está representado na figura 14, foi visto em literatura e reproduzida neste ensaio (Muñoz, 2013).



**Figura 14:** Cronograma de sinterização

O corpo de prova foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Tamanho de Grão, Densidade Aparente, Porosidade e Espectroscopia de Impedância.

A amostra foi metalizada com uma fina camada de ouro para que possa haver a condução eletrônica dentro do microscópio (Arakaki, 2010) para realizar a MEV, permitindo observar e analisar o comportamento dos grãos e contornos de grão do material. As micrografias permitiram avaliar o tamanho grão da amostra, onde foram traçadas linhas sobre as imagens interceptando os grãos para que então fosse tirada a média da quantidade de grãos em uma linha com dimensão pré-determinada, e então calculada a razão do tamanho da linha de intersecção e a média da quantidade de grãos encontrados (método do intercepto) (Sharan, 2016). A MEV foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura de modelo JEOL JED-2300, do laboratório de engenharia mecânica da Universidade de Brasília.

A amostra foi submetida ao Princípio de Arquimedes para realizar os cálculos da densidade aparente, onde foi pesada a massa seca ( $M_s$ ) de cada amostra, e então os corpos de prova foram imergidos em água destilada por 24h, retirados e realizada a pesagem da massa úmida ( $M_u$ ), e, por fim, foi pesada em uma balança hidrostática a massa imersa ( $M_i$ ).

Após a realização da técnica de medição da densidade aparente, as amostras foram secas em um agitador magnético para realizar a espectroscopia de impedância.

Para conhecer o comportamento elétrico da amostra, foi realizada a espectroscopia de impedância na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) onde o corpo de prova foi lixado, polido, coberto com pasta de platina em suas faces e realizado a cura da pasta a 900°C por 20 minutos, formando assim os contatos elétricos. Foram realizadas medições com variações de faixas de temperatura de 235°C até 385°C com variações de 25 em 25°C. Para encontrar a resistividade foi utilizada a equação 29 normalizada pelo fator de forma em que  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área,  $L$  (cm) a espessura do corpo de prova e  $R$  ( $\text{k}\Omega$ ) a resistência obtida através dos semicírculos de Nyquist (Cajas, 2012), para cada amostra.

:

$$\rho = \frac{R \times A}{L} \quad [29]$$

Para calcular a energia de ativação da amostra são construídos gráficos de Arrhenius, plotados através do logaritmo na base dez da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta e tomado os valores de linearização da equação 30.

$$E_a = (\ln \sigma_0 - \ln \sigma)KT \quad [30]$$

Onde,  $\sigma$  é a condutividade,  $\sigma_0$  o fator pré-exponencial, K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e  $E_a$  a energia de ativação, que se deseja conhecer (CAJAS, 2012; MARTINEZ, 2013).

### 3.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NÍQUEL

O óxido de níquel foi sintetizado utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini) para posterior aplicação como material catalítico no ânodo da célula. Foi utilizado o acetato de níquel como precursor do material. Para síntese foram preparadas duas soluções:

- 1- Ácido cítrico sólido dissolvido com etileno glicol na relação de 1:4 em um béquer sob agitação constante num agitador magnético com aquecimento de 70 °C;
- 2- 13.31g de acetato de níquel dissolvido em 45 ml de água destilada sob agitação constante;

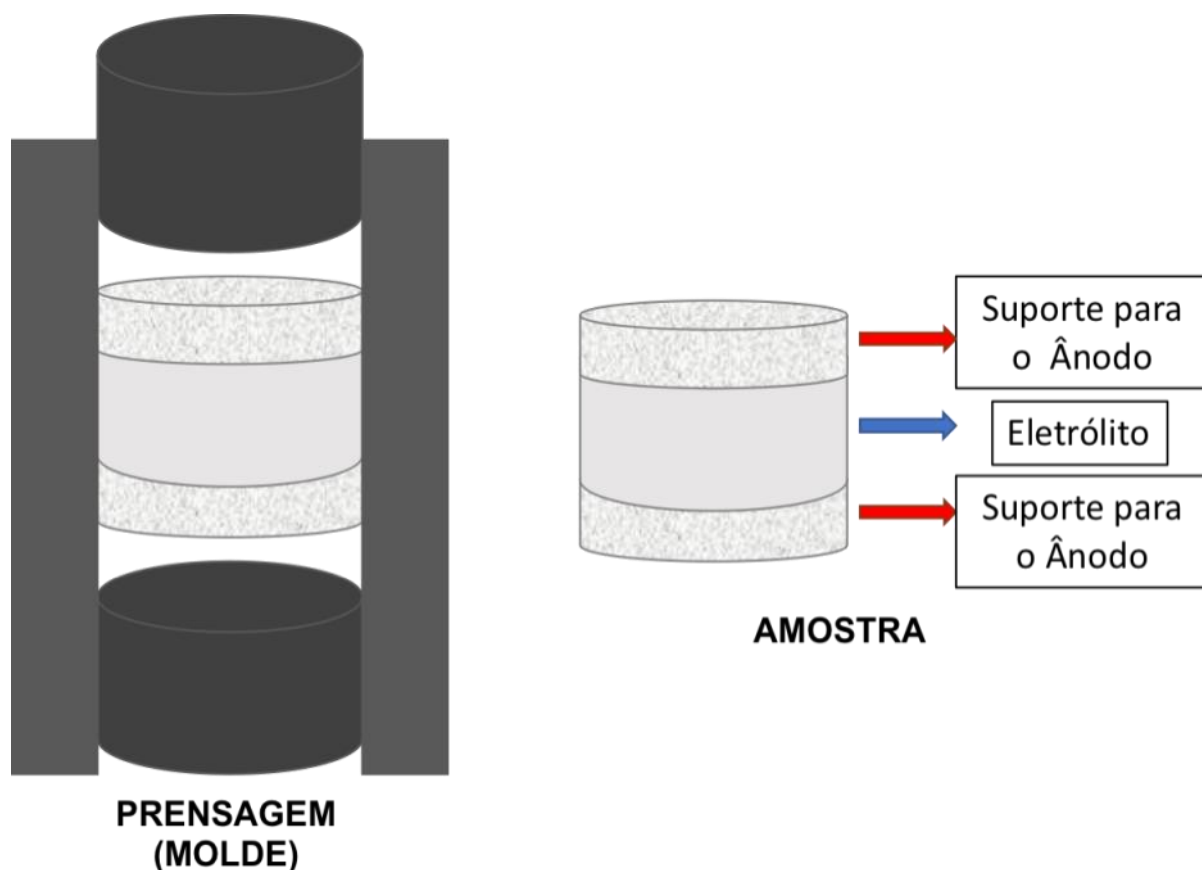
Após completa dissolução as duas soluções, as mesmas foram misturadas em um único recipiente sob constante agitação até a obtenção de uma solução homogênea. Para eliminar o solvente e obter as reações de polimerização a mistura homogênea foi aquecida a 120 °C resultando em uma resina polimérica, posteriormente levada ao forno para tratamento térmico à 450°C, resultando em um pó homogêneo que foi passado pelo processo de moagem similar ao da YSZ-11.

### 3.4 APLICAÇÃO DA NOVA METODOLOGIA DE SUPORTE DE ÂNODO NAS CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO E CARACTERIZAÇÃO

A aplicação da metodologia de suporte de ânodo em células de óxido sólido consiste na prensagem uniaxial do eletrólito juntamente com o suporte de ânodo. Foram construídas amostras de células simétricas eletrodo-eletrólito-eletrodo. As amostras foram compactadas com o eletrólito ao meio e o suporte de ânodo em ambos os lados, sinterizadas, depositado o óxido de níquel (catalisador) nas superfícies de ambos os lados e as mesmas foram caracterizadas por difração de raio x e espectroscopia de impedância. As amostras foram divididas em duas categorias:

- 1- Suporte de ânodo constituído por pó de YSZ-11 após-síntese, sem tratamento térmico, rico em matéria orgânica atuando como formadora de poros após a sinterização.
- 2- Suporte de ânodo constituído por pó 80% em massa de YSZ-11 com tratamento térmico e moído, com uma mistura de 20% em massa de grafite atuando como formador de poros. Foram construídas amostras com variação em massa do suporte de ânodo com objetivo de caracterizar a variação de espessura e o impacto dessa variação de acordo com as análises de caracterização;

Em ambas as categorias de amostras estudadas, o eletrólito é constituído por 0,300g de pó de YSZ-11 passado por tratamento térmico e moagem. As células simétricas foram construídas com o eletrólito no centro e o suporte de ânodo depositado em ambos os lados. A deposição dos componentes em matriz cilíndrica para prensagem uniaxial seguiu a seguinte ordem: pó do suporte do ânodo, após o pó do eletrólito, e novamente o pó do suporte de ânodo. A figura 15 mostra o esquema de deposição do suporte de ânodo por prensagem.



**Figura 15:** Esquema de deposição dos componentes por prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial dos componentes foi realizada em uma matriz cilíndrica de aproximadamente 10 mm de diâmetro, com pressão de 1,5 toneladas (187 MPa) durante 30 segundos.

Para facilitar a citação das amostras durante o trabalho foi construída a Tabela (4). O primeiro termo faz referência à forma do suporte de ânodo, onde ST representa a amostra da categoria 1, que o suporte de ânodo é composto por YSZ-11 sem tratamento térmico (ST) após a síntese pelo método de Pechini e CT representa as amostras da categoria 2, onde suporte de ânodo é composto por YSZ-11 com tratamento térmico (CT) e processo de moagem. O segundo termo em numeral faz referencia à quantidade em massa (g) do suporte de ânodo depositado em cada superfície do eletrólito (superior e inferior).



**Tabela 4:** Nomenclatura das amostras

<i>Categoria 1</i>	
<i>Amostra</i>	<i>Nomenclatura</i>
1	ST-0,100
<i>Categoria 2</i>	
1	CT-0,040
2	CT-0,064
3	CT-0,100

Para melhor compreensão das categorias e nomenclaturas citadas serão descritas a seguir a composição de cada amostra.

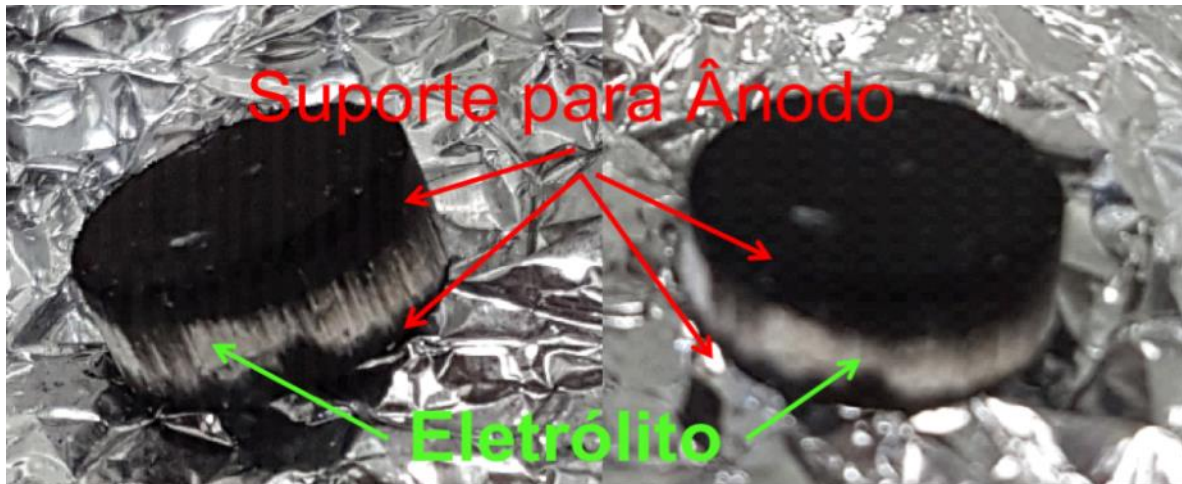
Da categoria 1:

- Amostra ST-0,100: deposição na matriz cilíndrica de 0,100g de suporte de ânodo, posterior deposição de 0,300g do pó de YSZ-11 compreendendo o eletrólito e mais 0,100g de suporte de ânodo.

Da categoria 2:

- Amostra CT-0,040: deposição na matriz cilíndrica de 0,040g de suporte de ânodo, posterior deposição de 0,300g do pó de YSZ-11 compreendendo o eletrólito e mais 0,040g de suporte de ânodo;
- Amostra CT-0,064: deposição na matriz cilíndrica de 0,064g de suporte de ânodo, posterior deposição de 0,300g do pó de YSZ-11 compreendendo o eletrólito e mais 0,064g de suporte de ânodo;
- Amostra CT-0,100: deposição na matriz cilíndrica de 0,100g de suporte de ânodo, posterior deposição de 0,300g do pó de YSZ-11 compreendendo o eletrólito e mais 0,100g de suporte de ânodo.

A metodologia de prensagem uniaxial descrita anteriormente foi aplicada nas amostras. A figura 16 mostra o aspecto da amostra ST-0,100 após a prensagem.

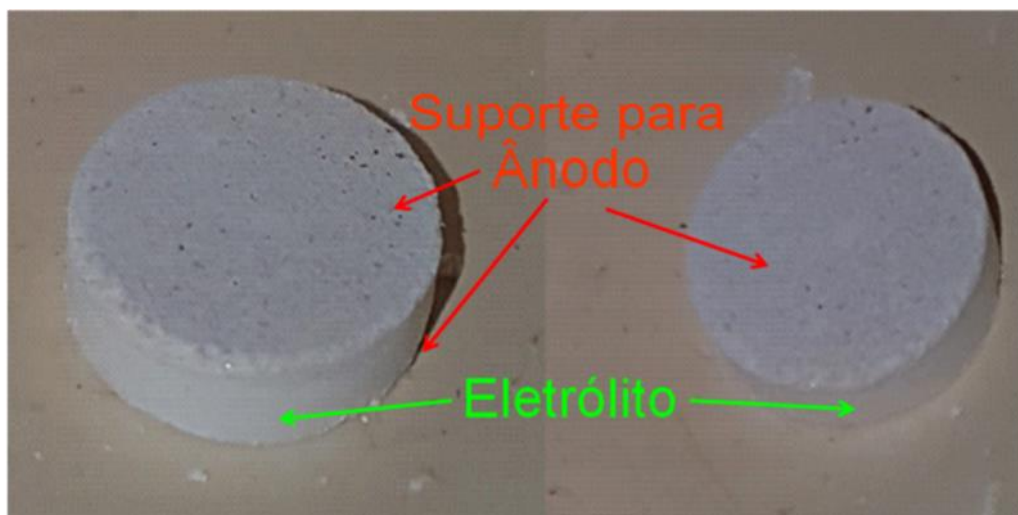


**Figura 16:** Amostra ST-0,100 compactada

Após compactação, os corpos de provas foram sinterizados seguindo o cronograma da figura 14. As amostras foram submetidas a 900°C em uma taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de 5 minutos nesta temperatura, após aquecimento até 1500°C a uma taxa de 2°C/min por duas horas e taxa de resfriamento de 10°C/min até 40°C. A figura 17 mostra o aspecto da amostra ST-0,100 após a sinterização e a figura 18 mostra o aspecto da amostra CT-0,063.



**Figura 17:** Amostra YSZ-ST-0,100 após a sinterização



**Figura 18:** Amostra YSZ-CT-0,063 após a sinterização

Pela figura 17 é possível visualizar que ao passar pela sinterização, ocorre a evaporação da matéria orgânica presente no material pré-calcinado da amostra ST-0,100, porém, a mesma ficou com característica quebradiça e não ocorreu aderência ao eletrólito, assim, não atendendo aos requisitos para aplicação como suporte de ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido. O resultado esperado era que o composto de YSZ com material orgânico quando submetido à sinterização evaporasse atuando como agente formador de poros.

Pela figura 18 é possível visualizar a olho nu na CT-0,063 que houve aderência do suporte de ânodo ao eletrólito sólido, onde o grafite atuou como agente formador de poros evaporando durante a sinterização, assim também ocorreu com as outras amostras da categoria 2. A aderência entre estes componentes foi garantida, pois tanto o eletrólito quanto o eletrodo têm a mesma composição e mesmo tipo de processamento. Como a amostra da categoria 1 não atingiu os resultados esperados, as análises seguiram com as amostras da categoria 2.

Após a sinterização das amostras foi realizada a deposição do material catalítico (óxido de níquel) em ambas as superfícies das mesmas da seguinte forma:

- O óxido de níquel obtido pelo método de Pechini foi misturado ao etanol sob constante agitação e depositado gota a gota, em excesso, com uma micropipeta nas superfícies dos corpos de prova aquecidos a 80°C para facilitar a evaporação do etanol à medida da deposição, figura 19:



**Figura 19:** Aspecto pós deposição do óxido de níquel

- O depósito do material catalítico foi realizado na proporção de 1 mg de óxido de níquel para cada face do corpo de prova, para isso foi retirado o excesso (figura 20) depositado nas superfícies de maneira controlada por uma balança. Os corpos de prova foram levados para cura a 400°C por 3 horas e posteriormente foram caracterizados.



**Figura 20:** Aspecto pós sinterização e retirada de excesso

As amostras foram submetidas ao Princípio de Arquimedes para realizar os cálculos da densidade aparente e porosidade, citados anteriormente. Para conhecer o comportamento elétrico das amostras, foi realizada a espectroscopia de impedância onde as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro, formando assim os contatos elétricos. Foram realizadas medições com variações de faixas de temperatura de 270°C até 390°C com variações de 30 em 30°C.

Por fim, foi realizada a MEV no microscópio eletrônico de varredura de modelo JEOL JED-2300, do laboratório de engenharia mecânica da Universidade de Brasília.

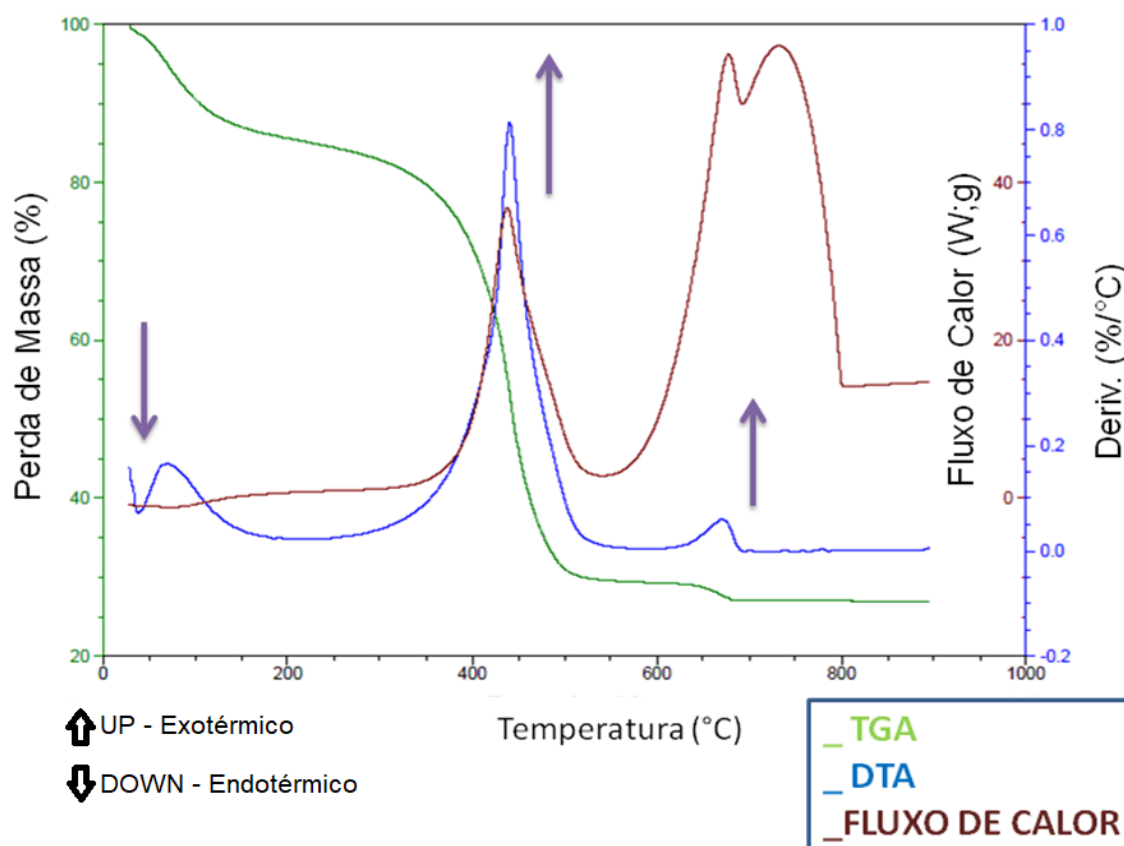
## 4. RESULTADOS E DISCURSSÃO

Os resultados são divididos da seguinte maneira: análise da matéria prima da YSZ-11, análise dos copos de prova do eletrólito sólido de YSZ-11, análise do óxido de níquel, análise da aplicação da metodologia de suporte de eletrodos em células de óxido sólido.

### 4.1 ANÁLISE DA MATÉRIA PRIMA DA YSZ-11

#### 4.1.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

O pó pré-calcinado foi submetido à análise térmica diferencial e termogravimétrica com objetivo de identificar a perda de umidade, decomposição do material orgânico e temperaturas que ocorrem à transição de fase do material. As curvas DTA/TG são mostradas na figura 21.

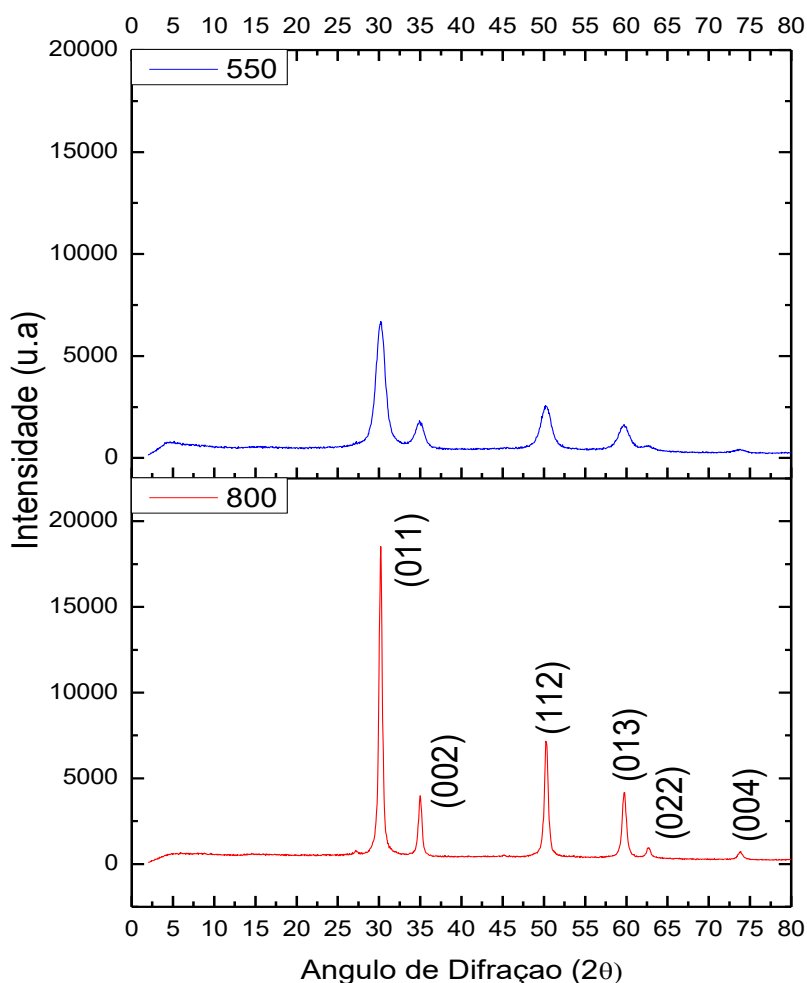


**Figura 21:** Análise térmica da amostra YSZ-11

É visto um processo endotérmico a 70°C, referente à vaporização da água residual. Outro pico, este exotérmico, é observado iniciando ao redor dos 300 °C sugerindo o início da degradação da resina polimérica, decorrente da decomposição térmica das ligações simples do polímero (Prabhakaran, 2007), processo que termina em 441°C. Junto ao primeiro pico exotérmico está de forma sobreposta um pico referente à primeira mudança de fase de sólido amorfo para sólido cristalino não sendo possível identificar a temperatura de início da transição de fase (Pessoa, 2008; Sousa, 2007; Muñoz, 2013), mas é visto que o processo termina em aproximadamente 460°C. Em torno 620°C se dá o início de uma segunda transformação fase, sólido-sólido. A perda de massa para temperaturas superiores a 450 °C é pouco significativa, e o evento importante que acontece a partir dessa temperatura até 1000°C, além da eliminação de materiais orgânicos, é a cristalização (Tadokoro, 2000). Após a temperatura de 740°C todo material orgânico, nitratos e compostos indesejados são eliminados (Martinez, 2013).

#### **4.1.2 Difração de raios-x**

A amostra foi submetida a tratamento térmico em diferentes temperaturas sendo elas a 550 e 800 °C, com objetivo de mostrar a evolução da fase cristalina em função do aumento da temperatura de calcinação. A figura 22 mostra os difratogramas com as diferentes temperaturas a que foram submetidas no tratamento térmico.



**Figura 22:** Difração de raio-x da YSZ-11

Na amostra submetida ao tratamento térmico a 550 °C, tornando como comparação bases de dados existentes (Lamas, 2000), são evidenciados vários picos de difração, referentes às fases da zircônia tetragonal e/ou cúbica, presentes em forma sobreposta. Os picos de difração são dados em aproximadamente 30°, onde está localizado o pico mais intenso da fase tetragonal e cúbica da zircônia, e 35, 50, 60, 62,5 e 73,5° ( $2\theta$ ), e são comprovados pela fórmula a presença de  $ZrO_2$  dopado com  $Y_2O_3$ .

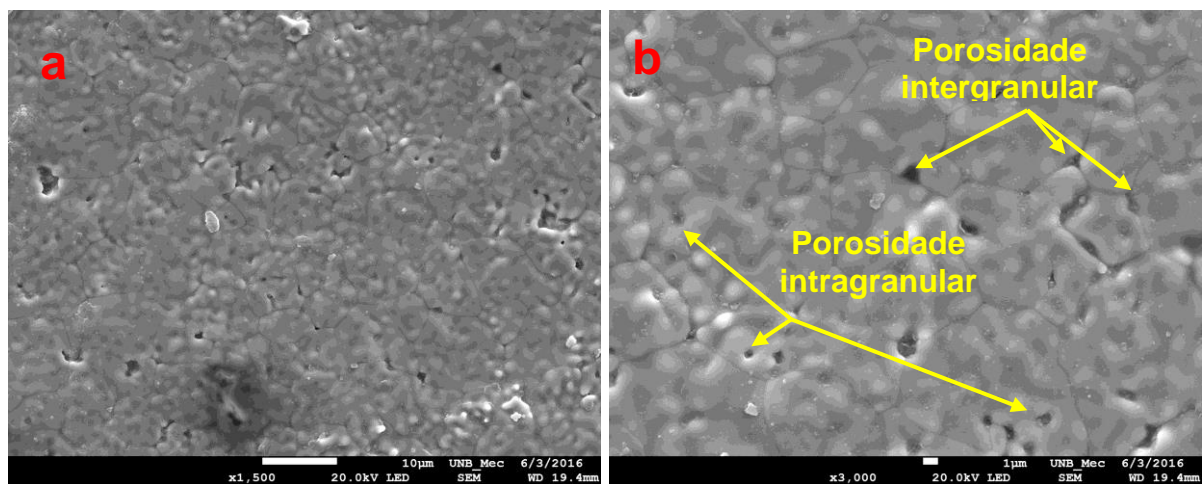
Para a amostra submetida ao tratamento térmico a 800°C, os picos aumentam de intensidade e diminuem a largura, sugerindo diminuição do caráter amorfo com eliminação de impurezas como visto no resultado da análise térmica e aumento da cristalinidade e (Castro, 2007).



## 4.2 ANÁLISE DO ELETRÓLITO DE YSZ-11

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Tamanho de Grão

O corpo de prova sinterizado foi submetido à microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi analisada a superfície das amostras. As micrografias da amostra estão representadas na figura 23.

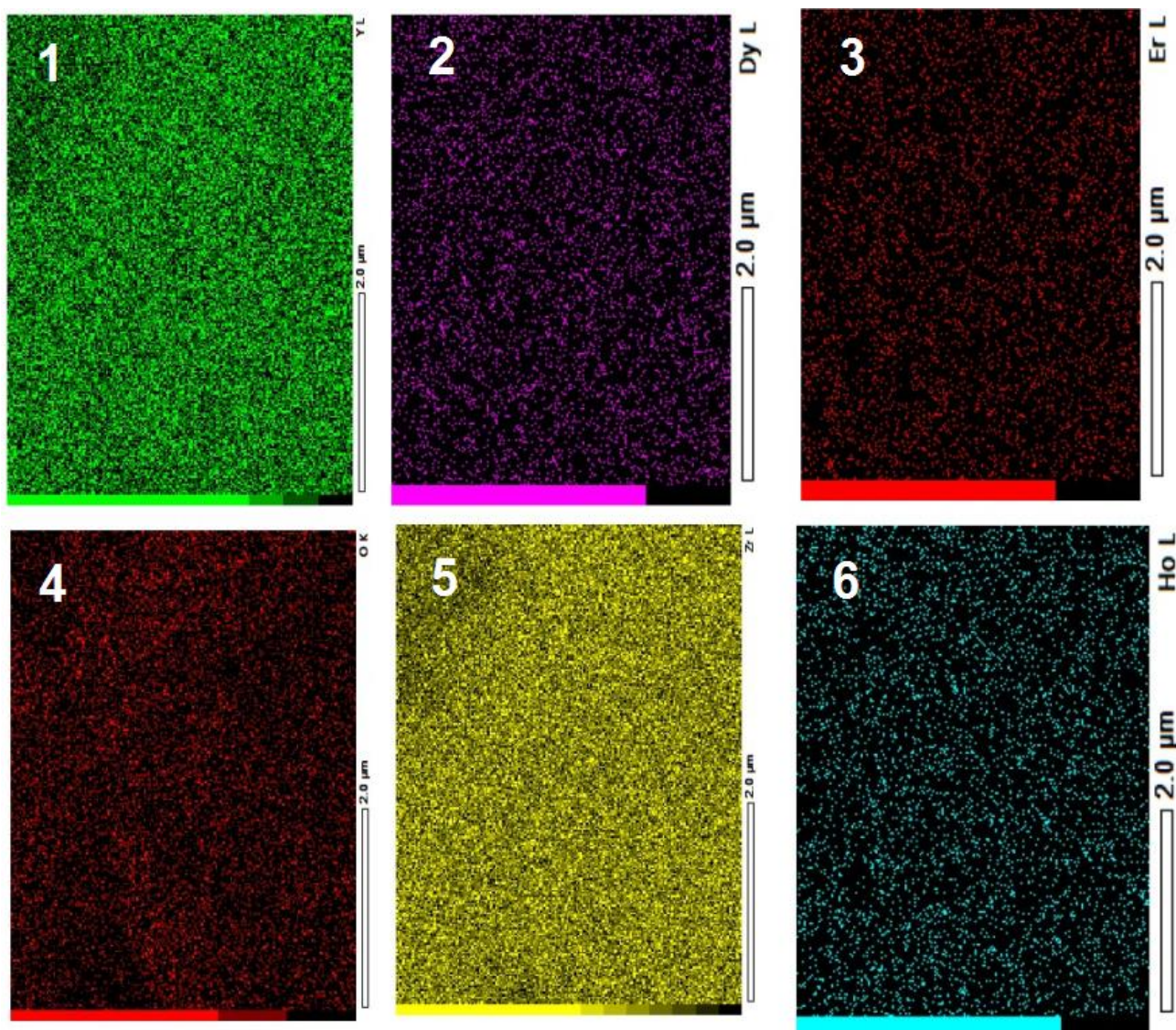


**Figura 23:** Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sintetizados: a) ampliação de 1500X b) ampliação 3000X.

Os resultados da MEV mostram que grãos médios são mostrados em uniformidade em toda extensão superficial da amostra. Foi possível obter o tamanho médio de grão da amostra, calculado pelo método do intercepto com o auxílio do software ImageJ, onde foi calculado o tamanho médio  $5,26\mu\text{m}$ . Quanto menor quantidade de contornos de grão na amostra a resistividade será menor, contribuindo assim para o aumento da condutividade (Muñoz, 2013).

É observada a presença de poros intergranular e intragranular. A presença de porosidade tanto intragranular, quanto intergranular bloqueia os portadores de carga, sendo assim, opositora ao fluxo de carga (Muñoz, 2013).

A MEV possibilita também a visualização do mapa de distribuição de cada elemento nas amostras, figura 24.



**Figura 24:** Mapa de distribuição dos elementos da amostra

Através do mapa é possível a visualização da homogeneização dos dopantes presentes na terra rara na solução sólida do material, não sendo identificada nenhuma área com uma maior aglutinação de elementos. Em 1 (verde) está representada a distribuição do ítrio, em 2 (roxo) a do disprósio, em (3) vermelho a érbio, em 4 (laranja) a do oxigênio, em 5 (amarelo) a da zircônia, e em azul a do hólmio.

### 4.2.2 Densidade Aparente

Pelo método de Arquimedes, foi calculada a densidade do corpo de prova e comparada à densidade teórica, descritas na Tabela (5).

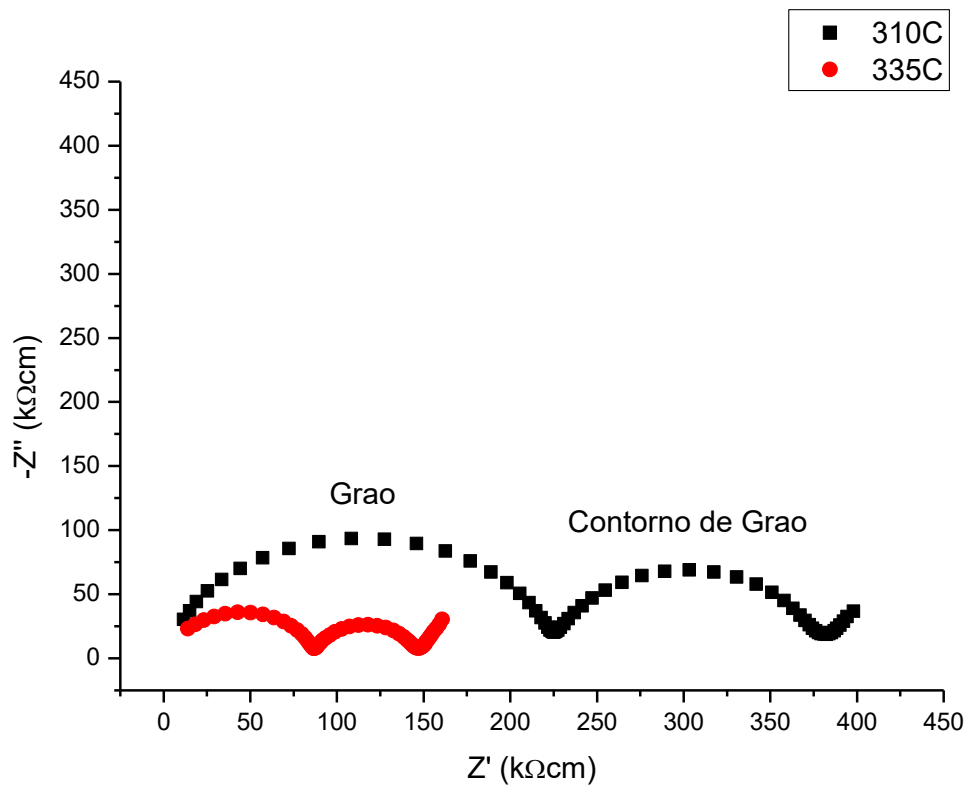
**Tabela 5:** Densidade Aparente

Amostra	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa (%)
YSZ-11	5,3926	5,86	92,025

Os eletrólitos sólidos de SOFC devem possuir alta densidade para evitar passagem de gases pelo seu interior, assim sendo aproximadamente 92% da densidade teórica (Muñoz, 2013), a amostra YSZ-11 obteve densidade relativa aproximada de 92% da densidade teórica sendo considerada de acordo para a utilização como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido.

### 4.2.3 Espectroscopia de Impedância

Para estudar o comportamento elétrico de YSZ-11 em função da temperatura, foi realizada a espectroscopia de impedância, sendo feitas medidas de impedância a 235, 260, 285, 310, 335, 360 e 385°C para que fosse conduzido o cálculo das resistividades, condutividade e finalmente as energias de ativação. A figura 25 apresenta os diagramas de impedância para temperaturas de 310°C e 335°C para o corpo de prova sintetizado normalizado pelo fator de forma.



**Figura 25:** Espectro da amostra YSZ-11 à 310°C e 335°C

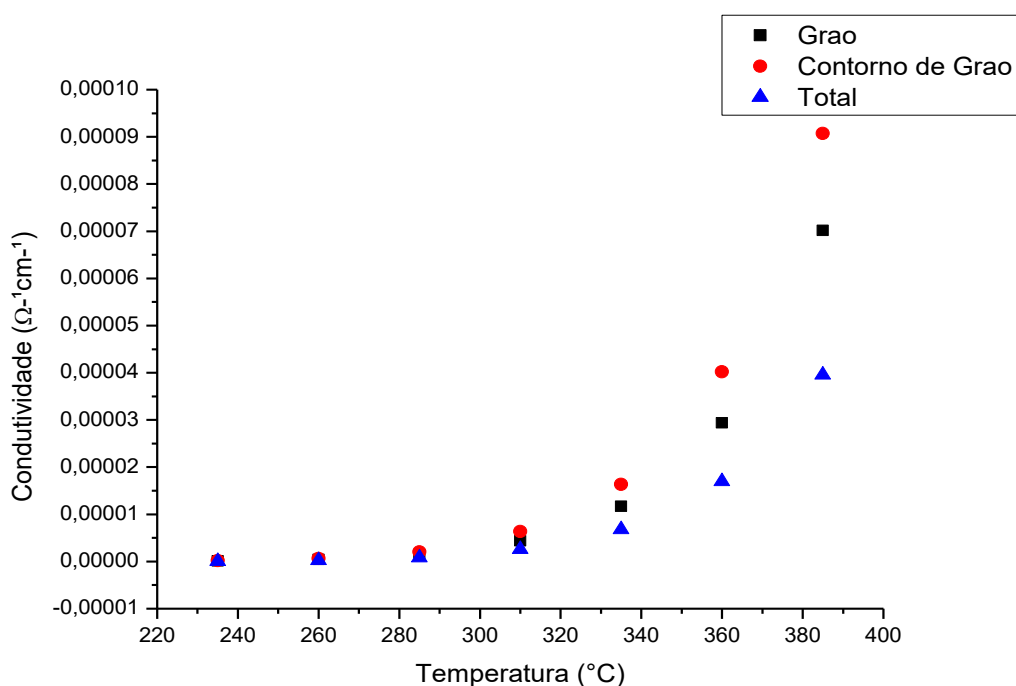
Nos diagramas de impedância nas temperaturas são diferenciados claramente dois semicírculos, onde o primeiro semicírculo representa o aporte do resistivo do grão, e o segundo representa o aporte resistivo do contorno do grão (Irvine, 1990). Na figura 25 é notada a presença dos dois semicírculos bem definidos (contribuição resistiva do grão e do contorno de grão), onde os semicírculos atribuídos às componentes resistivas do grão são levemente maiores que as do contorno do grão. A tabela 6 mostra os valores de resistividade da amostra tomados pelo diagrama de impedância.

**Tabela 6:** Valores de resistividade

AMOSTRA	Resistividade (K $\Omega$ cm)			
	310°C		335°C	
	Grão	Contorno de Grão	Grão	Contorno de Grão
YSZ-11	229,10	157,25	85,73	61,32

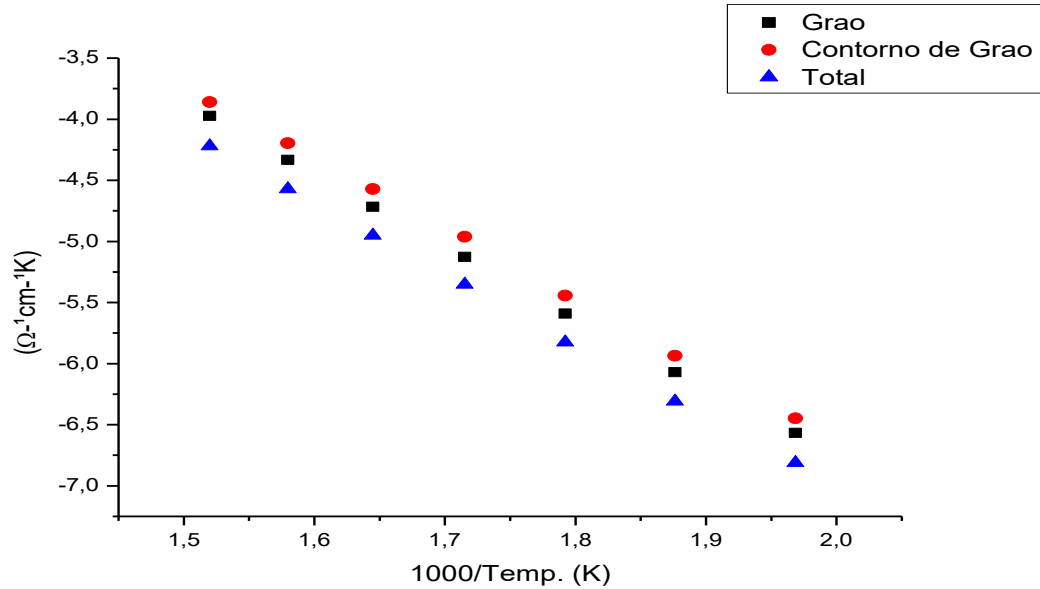
É observado pelos resultados apresentados o comportamento termicamente ativado das amostras que evidencia a diminuição da resistência à medida do aumento de temperatura, comportamento encontrado em outros trabalhos (Arakari, 2010; Muñoz, 2013; Ferreira, 2012). A diminuição da resistência do contorno de grão com o aumento da temperatura sugere a redução das barreiras à mobilidade de transportadores de carga, diminuindo assim a resistência (Brahma & Choundary, 2005).

Através dos valores de resistividade obtidos para cada temperatura de ensaio, foi possível calcular a condutividade através do seu inverso e traçada a curva de condutividade, demonstrada na figura 26.

**Figura 26:** Condutividade do Grão, Contorno de Grão e Total



Através dos valores obtidos de condutividade foi construído o gráfico de Arrhenius, sendo possível obter a energia de ativação para o processo de condução, (figura 27). A energia de ativação representa a energia mínima necessária para iniciar o processo de condução (Peters, 2007).



**Figura 27:** Gráficos de Arrhenius do Grão, Contorno de Grão e Total

Os gráficos demonstram que as amostra não apresenta desvios no comportamento do tipo Arrhenius, é visto um comportamento linear da amostra em todos os gráficos. Da inclinação destas retas hipotéticas foram obtidas as energias de ativação do grão, contorno de grão e total, sendo apresentas na tabela 7.

**Tabela 7:** Energia de ativação das amostras

AMOSTRA	<u>Energia de Ativação</u>		
	Grão	Contorno de Grão	Total
YSZ-11	1,1515	1,15148	1,15147

Os valores são similares aos encontrados em trabalhos anteriores, para condutores de oxigênio à base de óxido de zircônio que estão na faixa de 1 a 1.3 eV (Mucillo, 2008; Muñoz, 2013).

O método de Pechini traz uma homogeneidade dos componentes de dopagem da zircônia e uma conformação boa dos corpos de prova. A difração de raios-X confirmou que ocorreu a perfeita dopagem da zircônia com o composto de terras raras. A microscopia eletrônica de varredura feita no corpo de prova mostrou de forma qualitativa a porosidade. A amostra YSZ-11 possui densidade relativa a teórica de 92%, sendo considerado um resultado satisfatório para aplicação com eletrólitos. A análise da espectroscopia evidenciou através dos gráficos menor resistência da amostra e aumento significativo na linha de condutividade, com o aumento da temperatura. Em 385°C a condutividade foi de  $7,01751 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $9,07385 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  e  $3,9571 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para grão, contorno de grão e total respectivamente.

Para avaliar a possível condutividade que apresentaria a YSZ-11 em temperaturas próximas a 400°C, 550°C e 600°C extrapolou-se a curva de Arrhenius até estas regiões. A tabela 8 mostra os valores de condutividade extrapolados comparados ao da literatura. Foi visto que a YSZ-11 tem a ordem de magnitude para cada temperatura similar à reportada na literatura para aplicação como eletrólito sólido. É visto que a partir de 400°C há aumento significativo da condutividade comparadas as outras amostras da literatura.

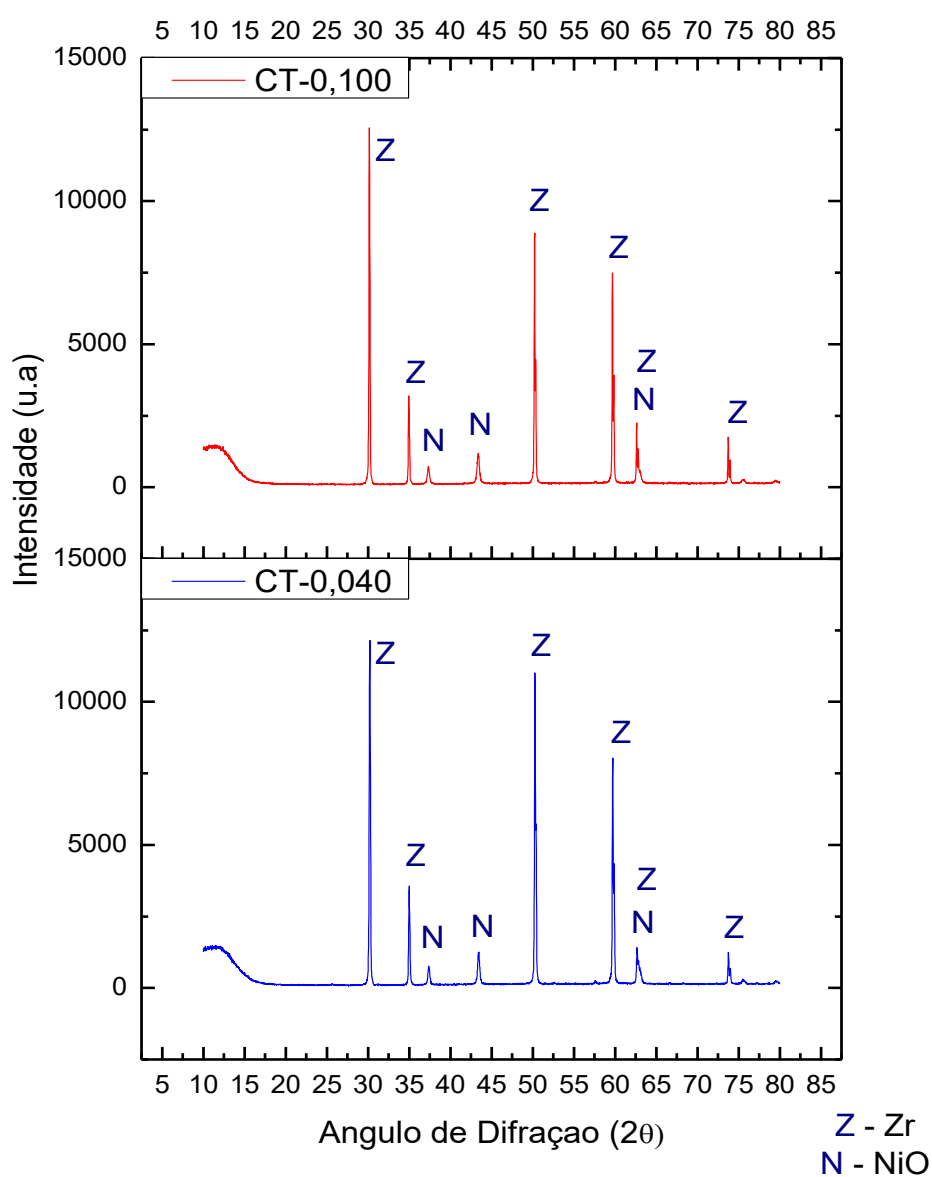
**Tabela 8:** Comparação da condutividade da YSZ-11 com a literatura.

Amostra	Condutividade Total a 400 °C ( $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Condutividade Total a 550 °C ( $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Condutividade Total a 600 °C ( $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Referência
YSZ-11	6,39	2,99	8,09	Este Trabalho
10% mol $\text{Y}_2\text{O}_3$	7	-	2,85	Muñoz, 2013
8% mol $\text{Y}_2\text{O}_3$	-	-	0,59	Zhang et al., 2007
8% mol $\text{Y}_2\text{O}_3$	7,3	-	-	Pimenov et, al., 1998
8% mol $\text{Y}_2\text{O}_3$	2,6	-	-	Badwal, 1985
9% mol $\text{Y}_2\text{O}_3$	-	1,11	-	Cajas, 2012

### 4.3 ANÁLISES DA METODOLOGIA DE SUPORTE DO ÂNODO AO ELETRÓLITO

#### 4.3.1 Difração de raios-x

Para comprovação da presença de óxido de níquel e YSZ-11 nas superfícies das amostras, foi realizada a análise de difração de raios-x. Como as amostras foram produzidas de maneiras similares, a análise foi feita nas amostras CT-0,100 e CT-0,040 para comparação. A figura 28 mostra os difratogramas das amostras.



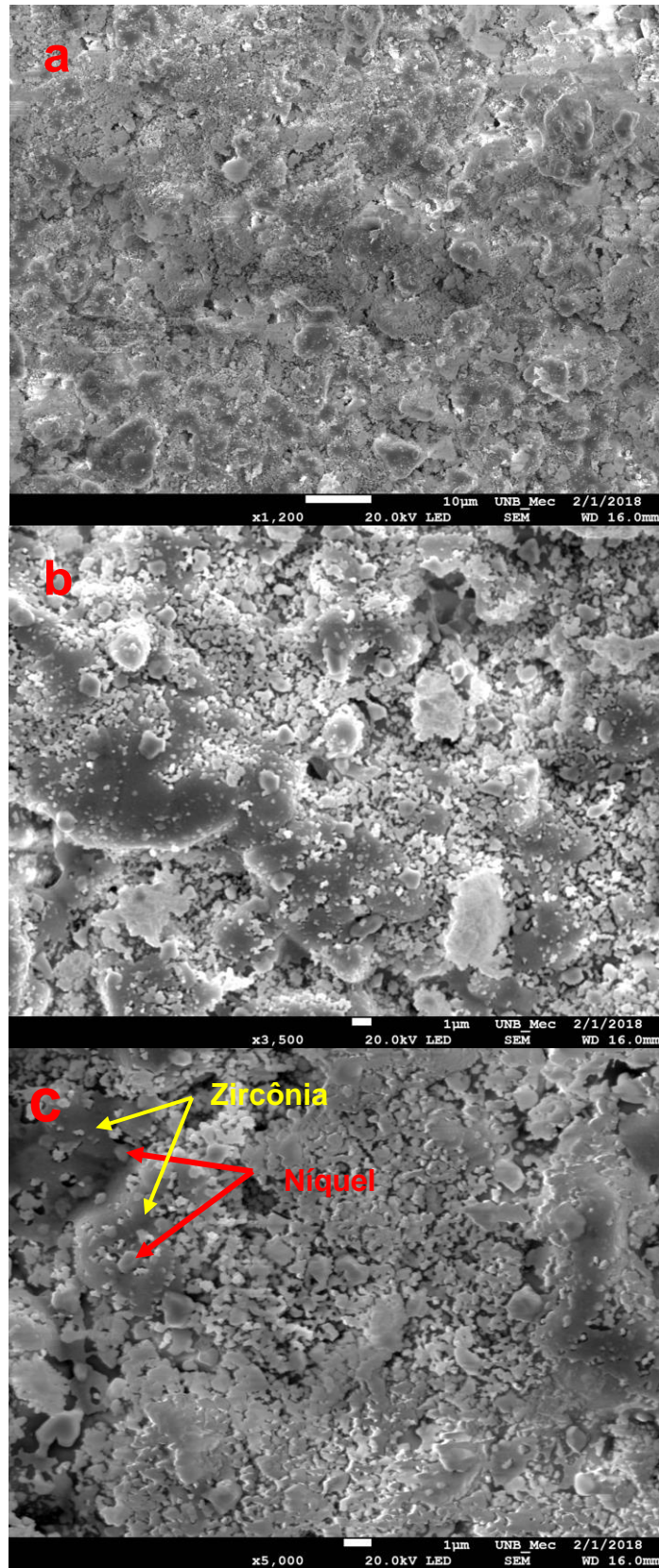
**Figura 28:** Difratogramas das superfícies da amostra CT-0,100 e CT-0,040



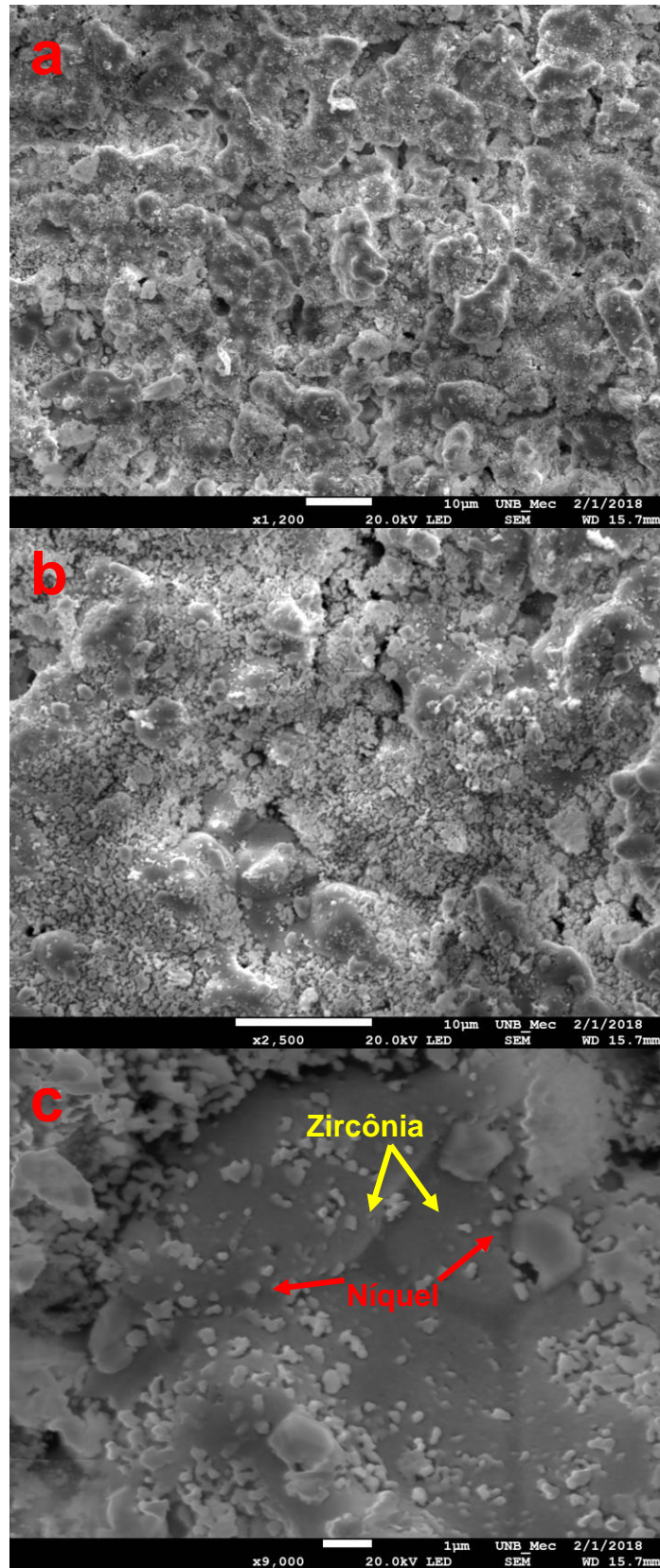
Os picos de difração referentes a zircônia são dados em aproximadamente 30, 35, 50, 60, 62.5 e 73,5° (2 $\theta$ ) e os referentes ao óxido de níquel são dados em aproximadamente 37, 44 e 63° (Rath, 2017). É possível visualizar que ambas as amostras possuem os mesmo picos bem definidos, estreitos, representando assim a cristalinidade do material (Machado, 2011).

#### **4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura, Densidade Aparente e Porosidade**

As amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise das superfícies das mesmas. As micrografias da CT-0,040 estão representadas na figura 29, da CT -0,064 na figura 30 e da CT-0,100 na figura 31.

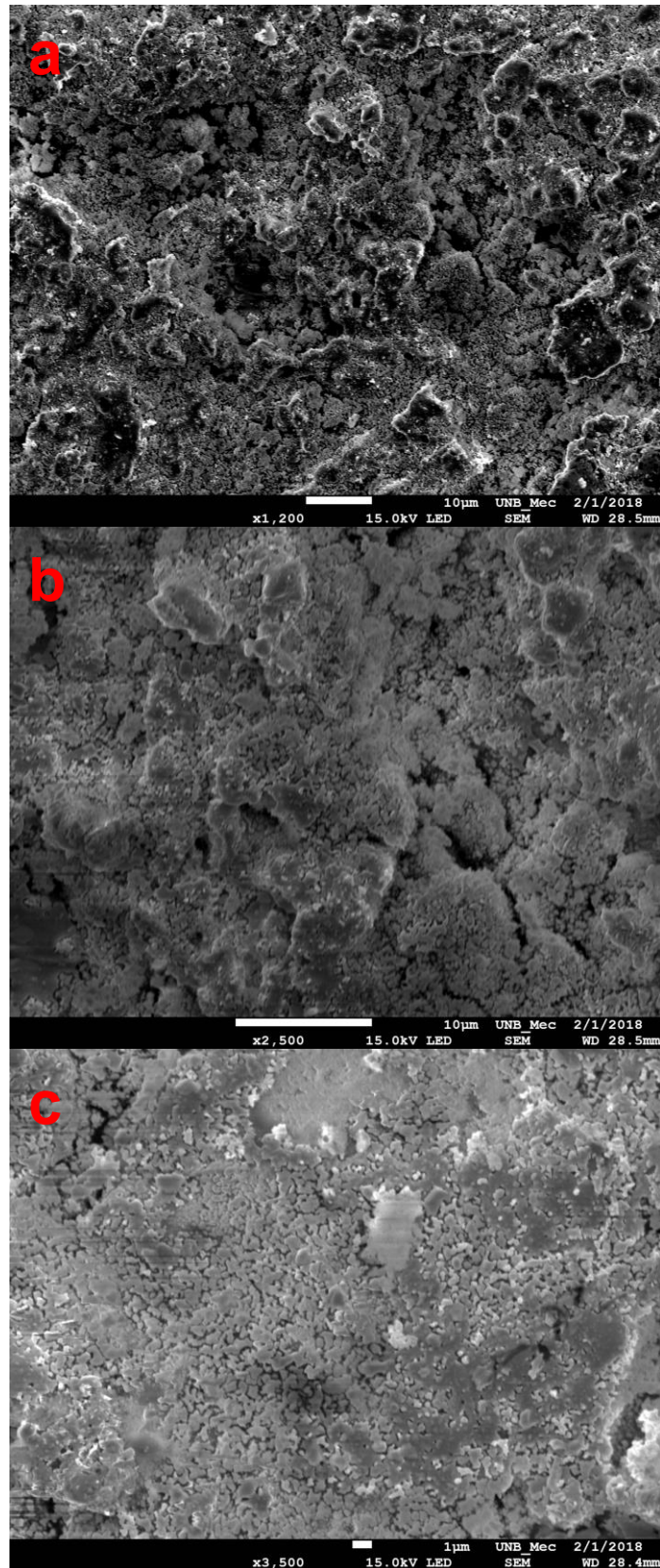


**Figura 29:** Micrografia da CT- 0,040: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 3.500 vezes, c) aumentada 5.000 vezes.



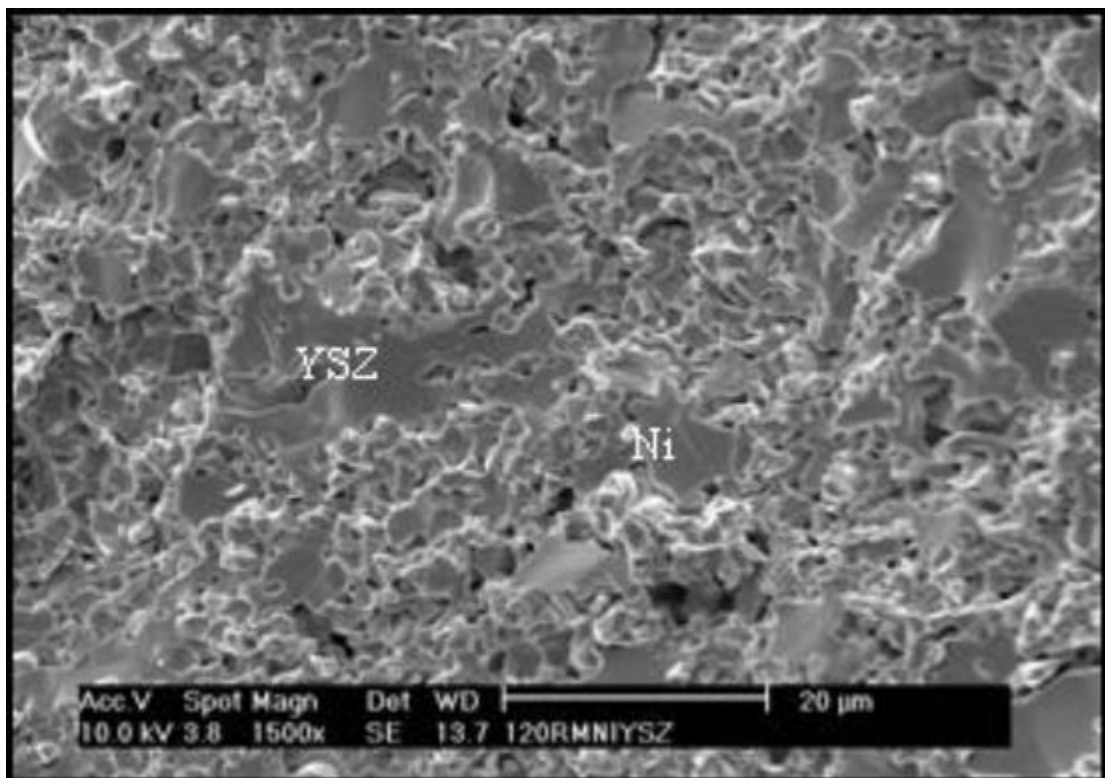
**Figura 30:** Micrografia da CT- 0,064: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 2.500 vezes, c) aumentada 9.000 vezes.





**Figura 31:** Micrografia da CT- 0,100: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 2.500 vezes, c) aumentada 3.500 vezes.

As imagens 29-a, 30-a e 31-a apresentam micrografias na mesma proporção de tamanho das três amostras mostrando que possuem comportamento estrutural similar da superfície dos ânodos. Nas micrografias das três amostras é visto nanopartículas de óxido de níquel e YSZ-11 dispersos uniformemente por toda superfície das amostras. É necessário que os eletrodos de uma célula de óxido sólido de YSZ sejam porosos para permitir o transporte de gases pela célula (Wang, 2004). Através das micrografias é observado uma porosidade satisfatória obtida pela metodologia aplicada podendo ser comparada e encontrada similaridade com amostras encontradas na literatura (figura 32).



**Figura 32:** Micrografia de 8YSZ-NiO aumentada 1.500 vezes (Lazar, 2006)

Pela comparação das micrografias das 3 amostras (figuras 29-31) é possível visualizar similaridade ao tamanho e disposição dos poros na superfície com a imagem 32 de referência teórica, porém é importante ressaltar que podem existir diferenças internas nos eletrodos devido as diferenças de processamento de fabricação e as diferentes temperaturas utilizadas entre as amostras deste trabalho e a de referência bibliográfica (Araújo, 2016).

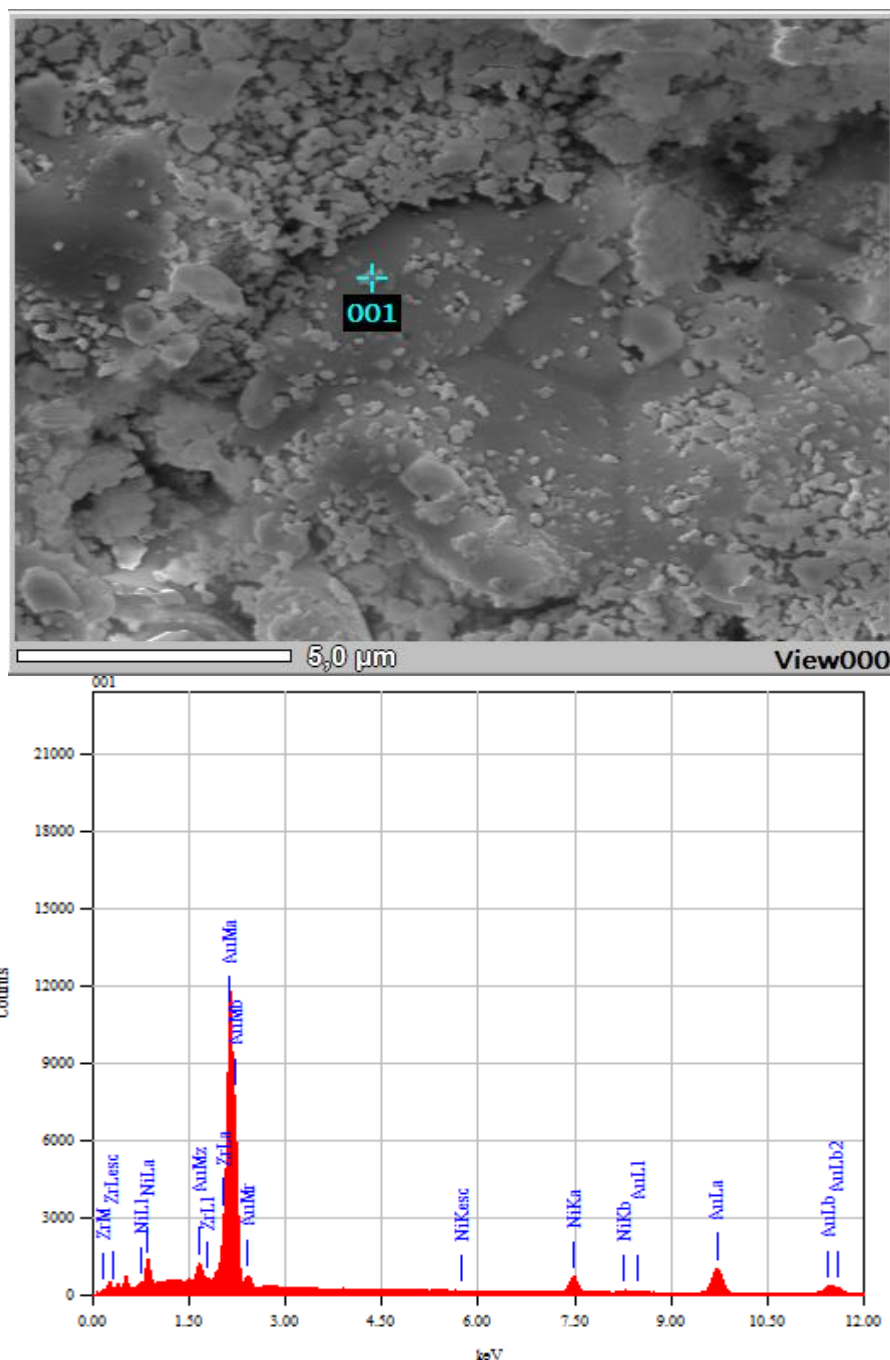
Foi identificado através das micrografias que a CT-0,040 possui maior quantidade regular de poros, o que foi confirmado pela análise através da densidade e porosidade de Arquimedes comparada à densidade teórica, com valores descritos na tabela 9.

**Tabela 9:** Densidade e porosidade das amostras CT- 0,040, CT- 0,064 e CT-, 0,100

<b>Amostra</b>	<b>Densidade Aparente</b>	<b>Densidade Teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade Relativa (%)</b>	<b>Porosidade Relativa (%)</b>
<b>CT-0,040</b>	3,8693	5,86	66,03	33,97
<b>CT-0,064</b>	3,9419	5,86	67,27	32,73
<b>CT-0,100</b>	3,9881	5,86	68,06	31,94

Os cálculos da densidade e porosidade relativa mostraram que as amostras possuem valores similares, porém é visto uma pequena variação onde CT-0,040 é menos densa que a CT-0,064, que é menos densa que a CT-0,100. Cabe ressaltar que a análise de densidade aparente e porosidade aparente contemplam apenas poros abertos em que a água é permeável. Usualmente a porosidade do ânodo é obtida por formadores de poros. Pelo método da porosidade de Arquimedes foi observado que houve porosidade nas amostras pela adição de grafite como formador de poros.

A imagem 30-c mostra a micrografia da CT-0,064 aumentada 9.000 vezes, onde partículas de zircônia são as maiores e o óxido de níquel representado pelas partículas menores. Para confirmar a presença do óxido de níquel e da zircônia foi realizada uma análise de EDS através de uma difração de raios X em um ponto específico da amostra CT-0,064 conforme figura 33. Foi possível visualizar que o óxido de níquel foi distribuído uniformemente na superfície da amostra, também preenchendo poros do suporte de ânodo.

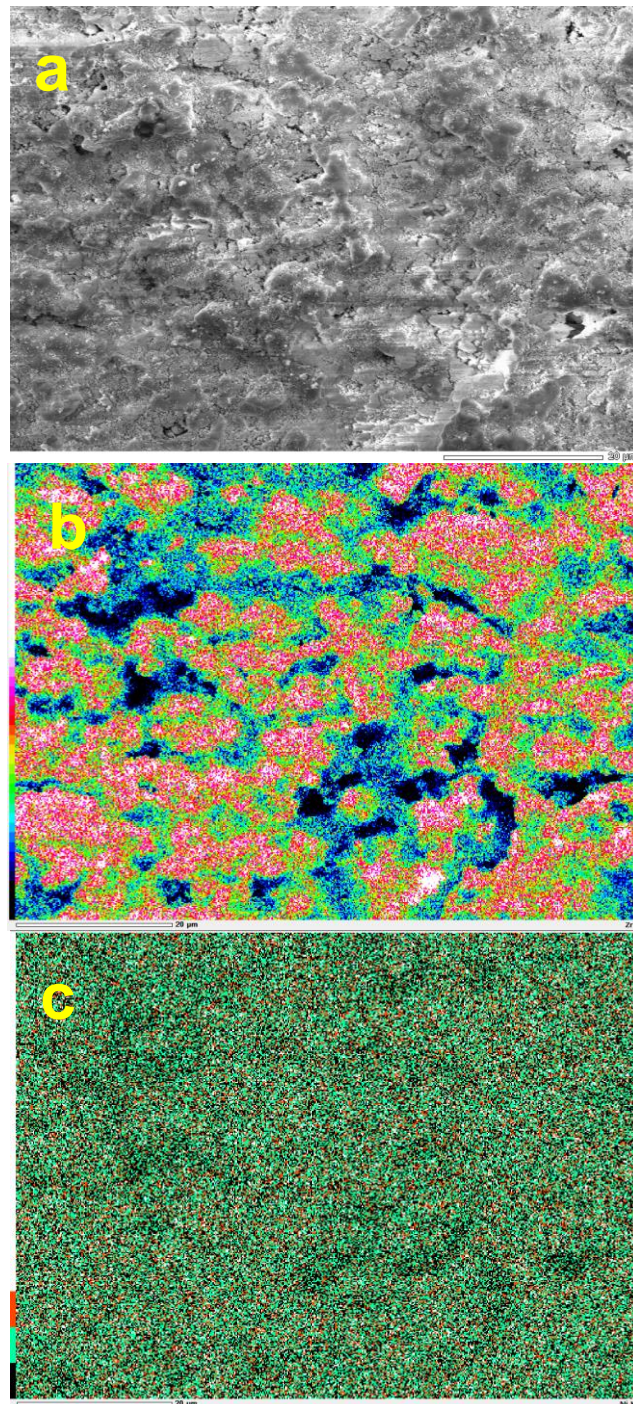


**Figura 33:** Análise EDS de ponto específico da CT-0,064

Através do da análise EDS foi possível identificar a presença de níquel provindo do óxido de níquel depositado na superfície da amostra, da zircônia e também do ouro. A presença do ouro é devido à necessidade da amostra passar pelo processo de preparação para microscopia de varredura, onde é depositada uma fina camada de ouro para haver condução dentro do microscópio (Arakaki, 2010).



Através da MEV também foi realizado um mapeamento de componente na amostra CT-0,100 para visualizar a distribuição do elemento níquel e da zircônia na superfície da amostra. A figura 34-a mostra a micrografia da área analisada, a figura 34- b o mapeamento de zircônia e a 34-c mostra o mapeamento de níquel.



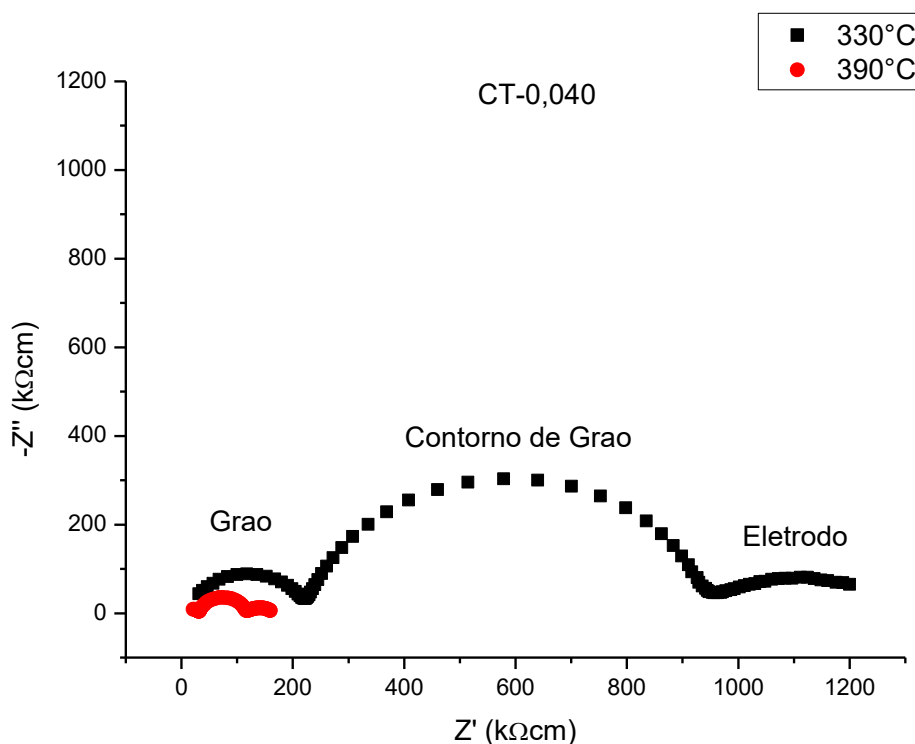
**Figura 34:** Mapeamento CT-0,100: a) região mapeada, b) mapeamento de zircônia, c) mapeamento de óxido de níquel



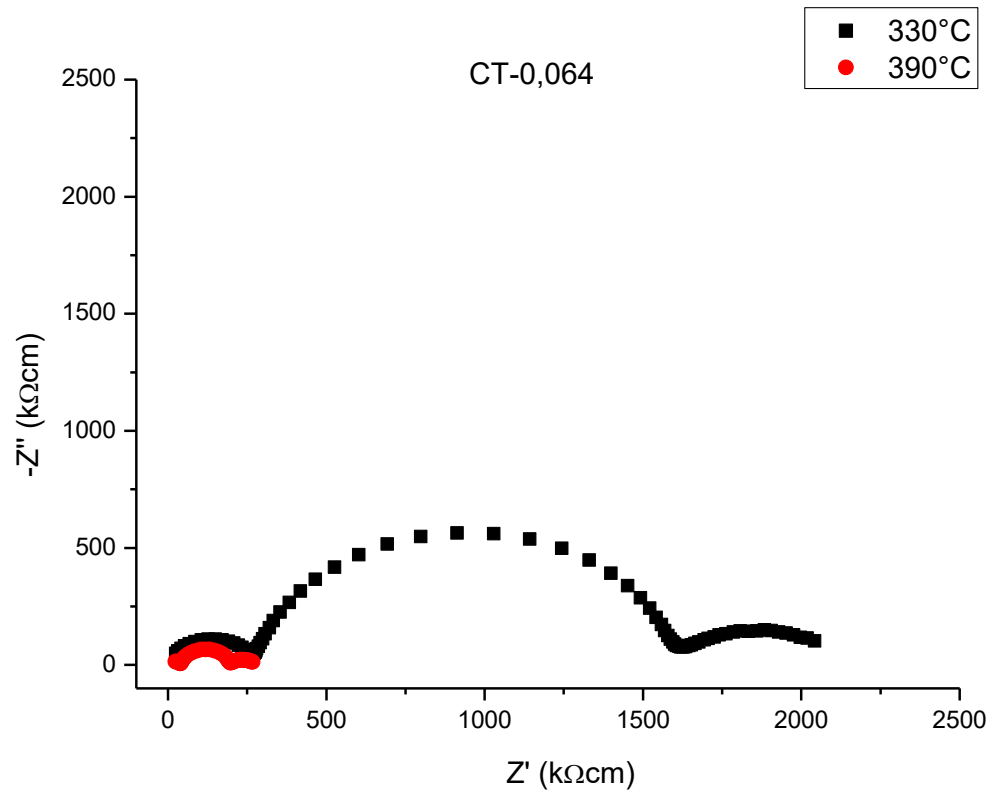
É observado na figura 34-b que a distribuição dos pontos do mapeamento de zircônia ocorre em toda a superfície analisada, porém existem algumas falhas que são preenchidas podem estar preenchidas por outros componentes não mapeados (ítrio, oxigênio) e também pelo óxido de níquel. Pela figura 34-c é possível visualizar que através do espalhamento dos pontos há uniformidade da distribuição do elemento níquel em toda a superfície da amostra

#### 4.3.3 Espectroscopia de Impedância

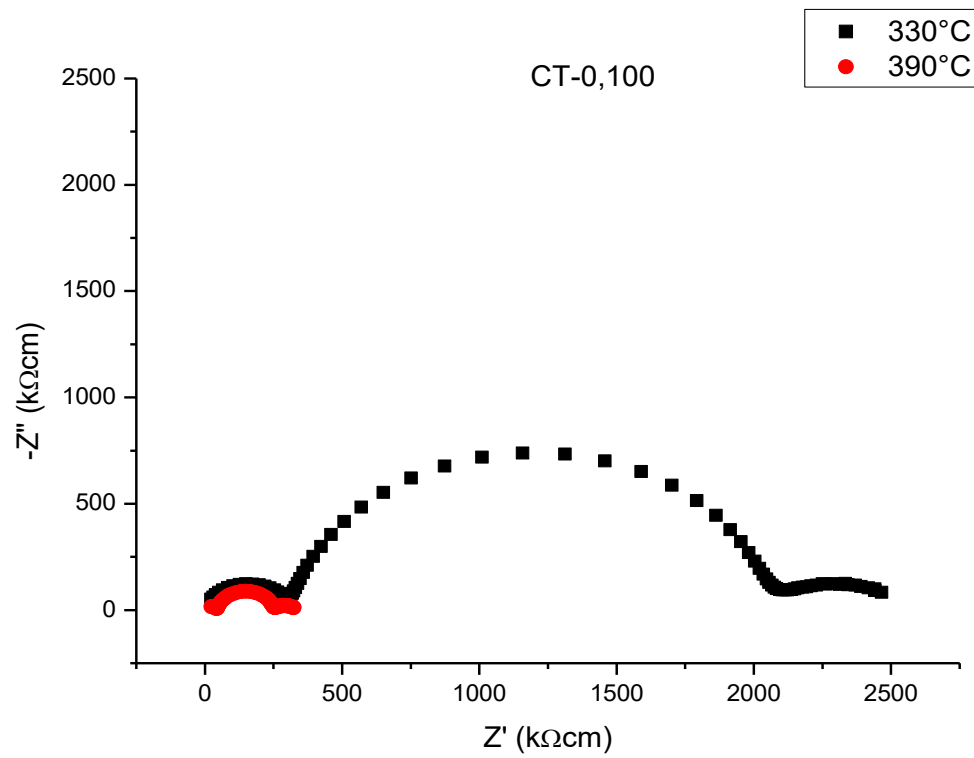
Para estudar o comportamento elétrico das amostras CT- 0,040, CT-0,064 e CT-0,100 em função da temperatura, foi realizada a espectroscopia de impedância, com medidas de impedância a 270, 300, 330, 360 e 395°C, numa faixa de frequência de  $1,00.10^{-2}$  a  $1,00.10^6$  Hz, para que fossem conduzidos os cálculos das resistividades, condutividade e finalmente as energias de ativação. As figuras 35, 36, 37, mostram a variação dos espectros de resistência das amostras para as temperaturas de 330 e 390°C.



**Figura 35:** Resistividade da amostra CT- 0,040



**Figura 36:** Resistividade da amostra CT- 0,064

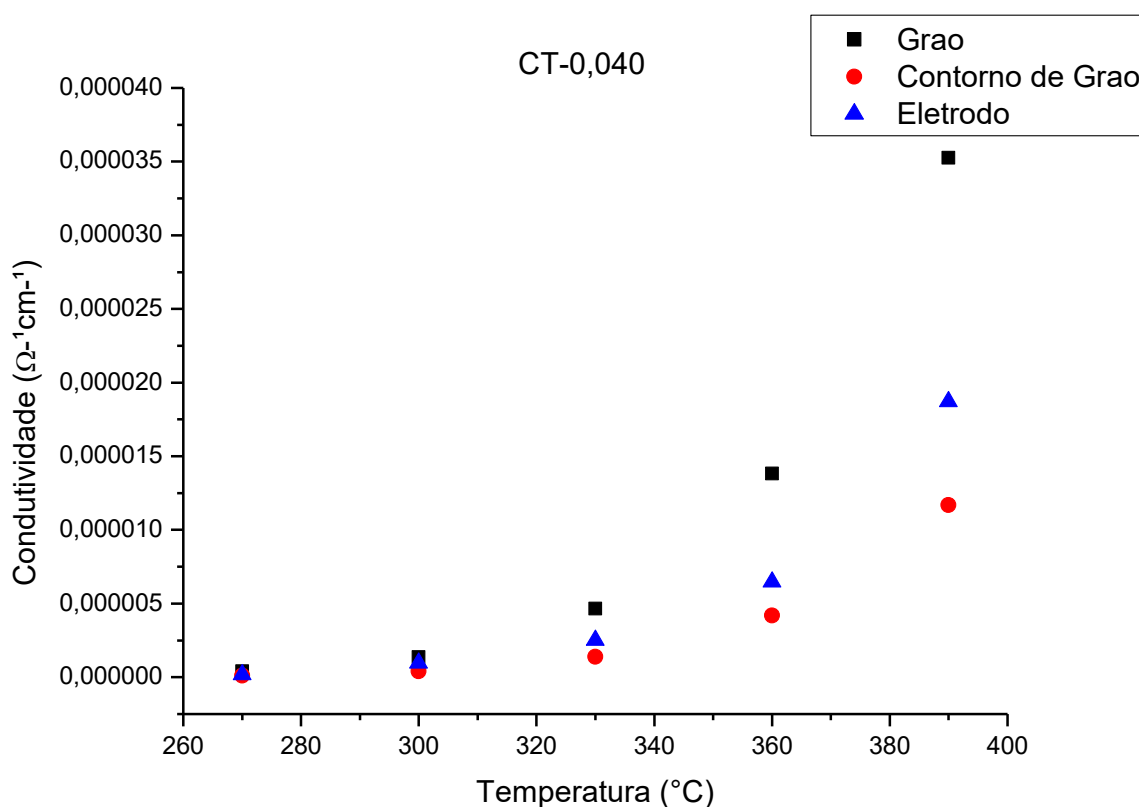


**Figura 37:** Resistividade da amostra CT- 0,100

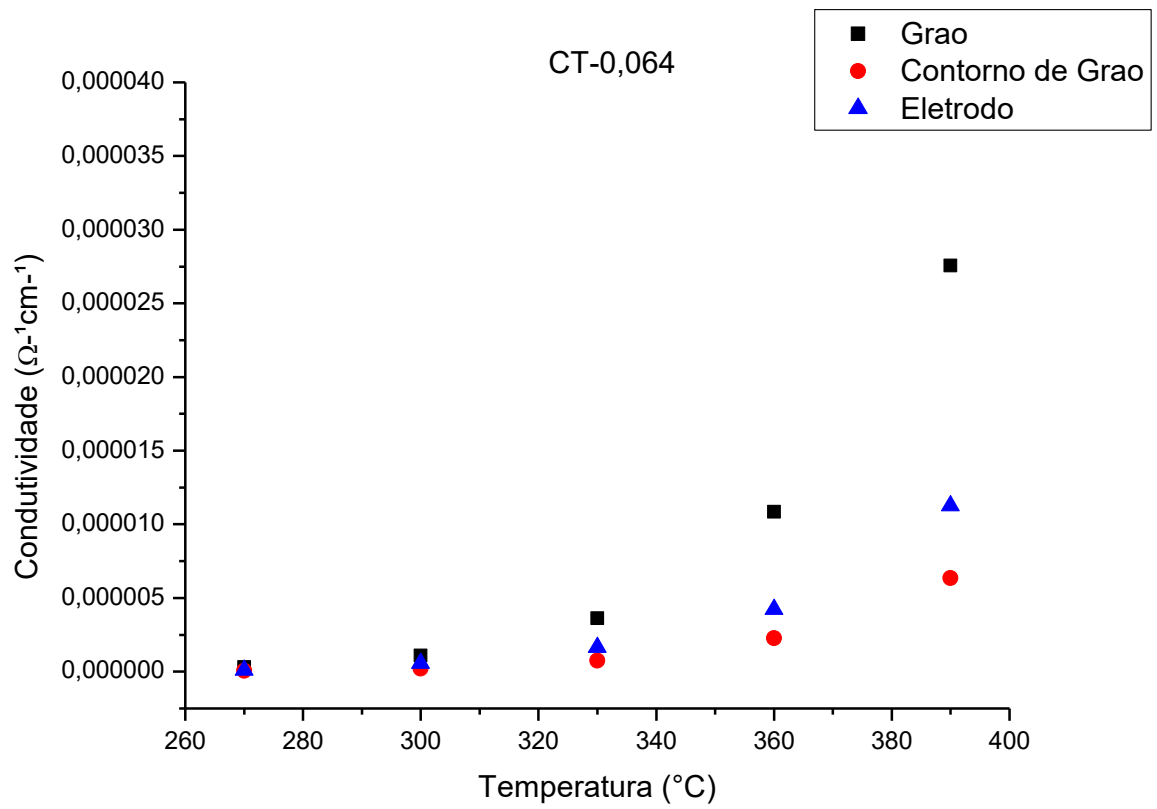
Nos diagramas de impedância das amostras são diferenciados claramente três semicírculos, onde o primeiro semicírculo representa o aporte do resistivo do grão, e o segundo representa o aporte resistivo do contorno do grão (Irvine, 1990) e o terceiro ao aporte resistivo do eletrodo (Carvalho, 2006).

É possível visualizar que com o aumento da temperatura, há diminuição dos aportes resistivos das três amostras, onde os diâmetros destes semicírculos se aproximam da origem do plano complexo, indicando uma diminuição do comportamento resistivo da amostra com a temperatura que pode ser relacionado ao aumento da cinética das reações que ocorrem no eletrodo, como a difusão e transferência de cargas, consequente aumento da condutividade (Belardi, 2008).

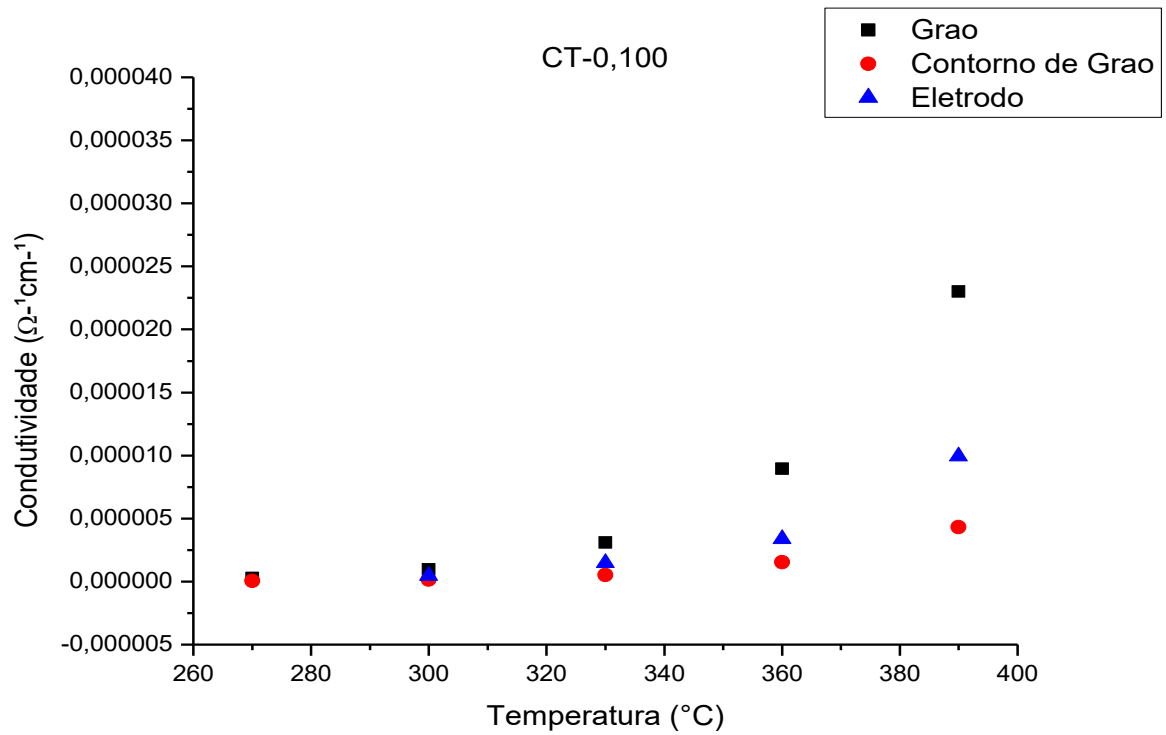
Através dos valores de resistividade das amostras, pode-se traçar os gráficos de condutividade das amostras (figuras 38, 39 e 40).



**Figura 38:** Condutividade da amostra CT- 0,040

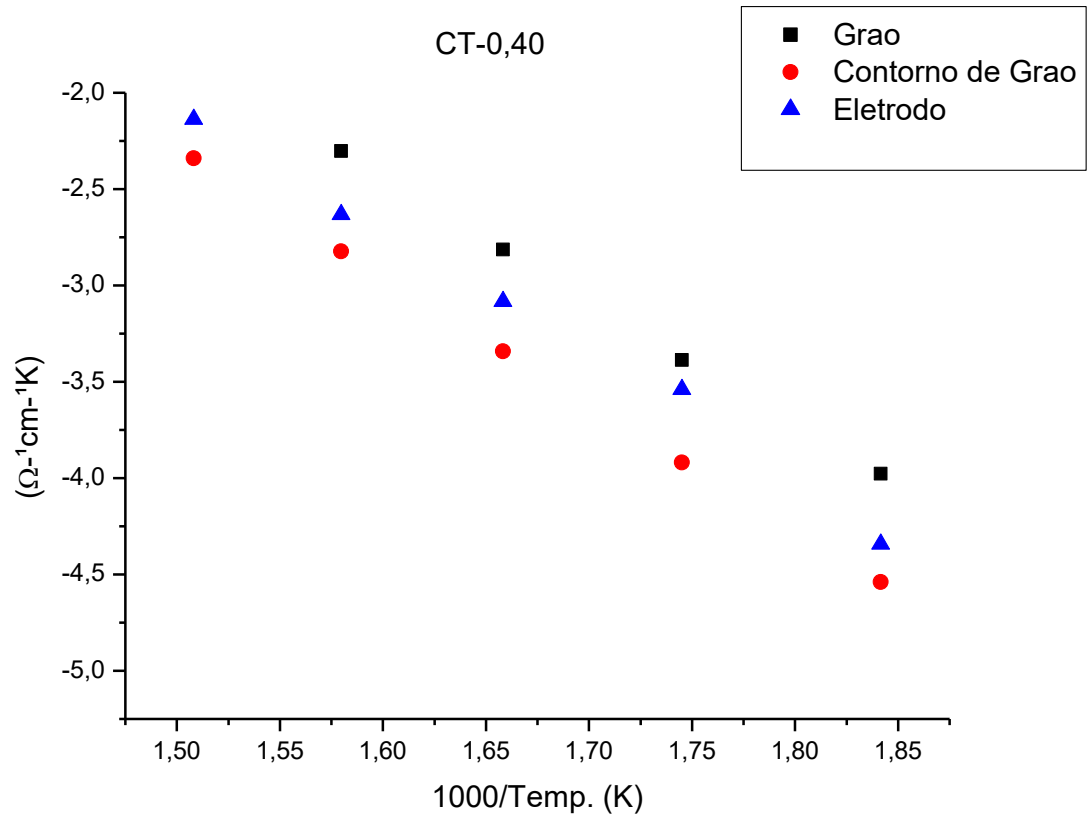


**Figura 39:** Condutividade da amostra CT- 0,064

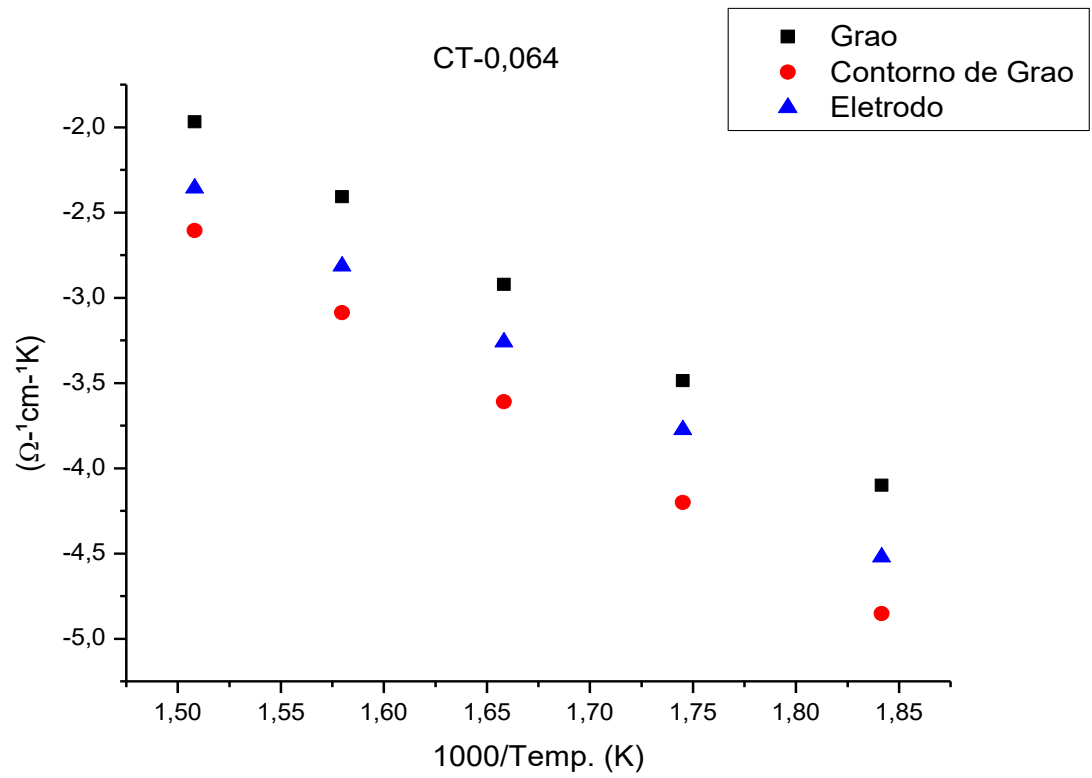


**Figura 40:** Condutividade da amostra CT-0,100

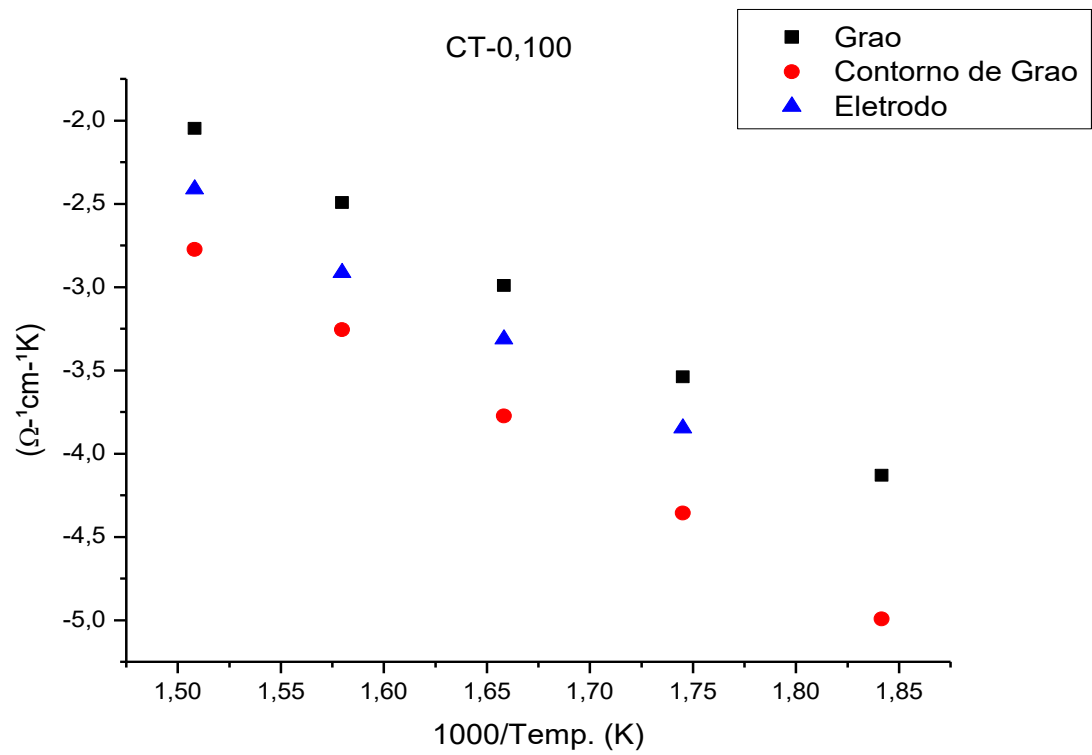
Através dos valores obtidos de condutividade foi construído o gráfico de Arrhenius ( $\log \sigma T$  Vs.  $1000/T$ ), sendo possível obter a energia de ativação para o processo de condução, figuras 41, 42 e 43.



**Figura 41:** Gráfico de Arrhenius da amostra CT-0,040



**Figura 42:** Gráfico de Arrhenius da amostra CT-0,064



**Figura 43:** Gráfico de Arrhenius da amostra CT-0,100

Os gráficos demonstram que as amostras CT-0,40, CT-0,064 e CT-0,100 não apresentam desvios no comportamento do tipo Arrhenius, pois é visto um comportamento linear da amostra em todos os gráficos. Da inclinação destas retas foram obtidas as energias de ativação do grão, contorno de grão e total, sendo apresentas na tabela 10.

**Tabela 10:** Energia de ativação das amostras

AMOSTRA	<u>Energia de Ativação (eV)</u>		
	Grão	Contorno de Grão	Eletrodo
CT-0,040	1,26693	1,31071	1,26956
CT-0,064	1,27363	1,3361	1,26292
CT-0,100	1,24438	1,31974	1,18002

Os valores são similares aos encontrados em trabalhos anteriores, para condutores de oxigênio à base de óxido de zircônio que estão na faixa de 1 a 1.3 eV (Mucillo, 2008; Muñoz, 2013). É visto que a energia de ativação do contorno de grão é a maior, isso se deve à porosidade do eletrodo.

A tabela 11 mostra os valores de espessura total das amostras.

**Tabela 11:** Espessura total amostras

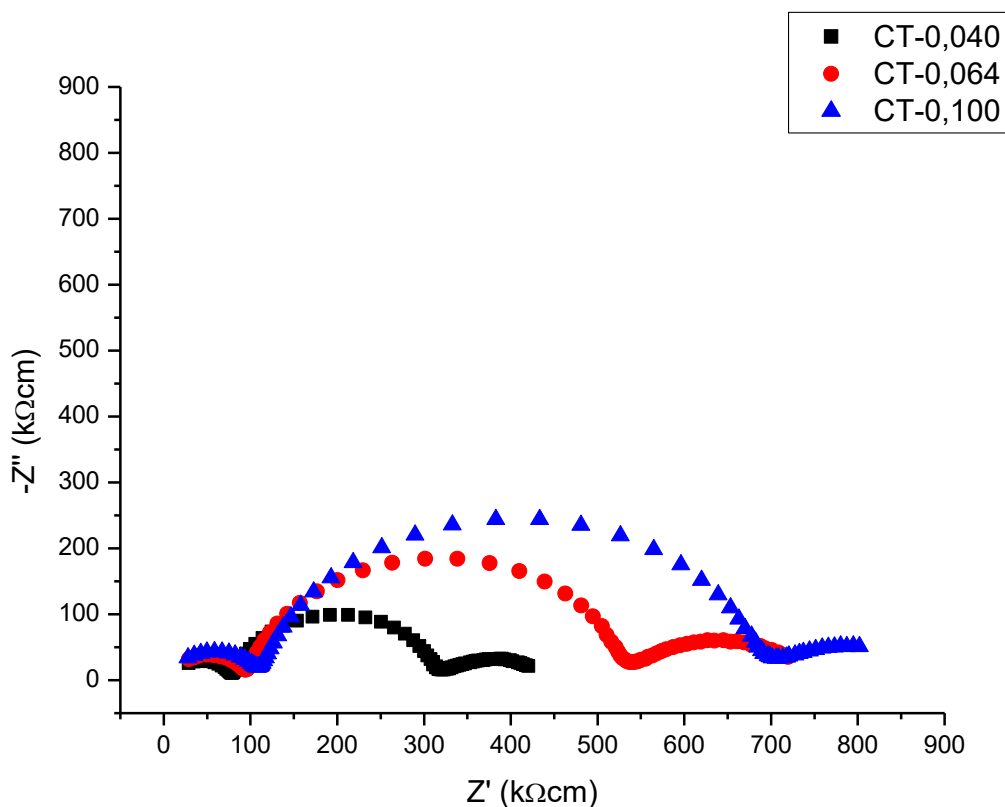
Amostra	Espessura Total da Amostra	Erro associado ao instrumento de medição (+/-)
CT-0,040	18mm	0,5mm
Ct-0,064	19,5mm	
CT-0,100	22mm	
YSZ-11	9mm	

As amostras deste trabalho tiveram mesmas condições de processamento cerâmico e pelos valores de espessura das meias células foi possível confirmar que houve variação da espessura com a variação da massa do eletrodo, sendo a amostra que possui maior massa de suporte de ânodo possui maior espessura..

A tabela 12 mostra os valores de resistividade e condutividade das amostras as CT-0,040, CT-0,064 e CT-0,100 e a figura 44 os diagramas de resistividades de Nyquist das amostras.

**Tabela 12:** Resistividade e condutividade das amostras CT-0,040, CT-0,064 e CT-0,100 a 360°C

Amostra	Resistividade ( $\Omega\text{cm}$ )				Condutividade ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )			
	Grão	Contorno de Grão	Eletrodo	Total	Grão	Contorno de Grão	Eletrodo	Total
CT-0,040	72370	239279	154437	614182	1,38E-05	4,18E-06	6,48E-06	1,63E-06
CT-0,064	92106	440347	235486	919502	1,09E-05	2,27E-06	4,25E-06	1,09E-06
CT-0,100	111781	650189	295743	1,06E+06	8,95E-06	1,54E-06	3,38E-06	9,45E-07



**Figura 44:** Resistividades de CT-0,040, CT-0,064 e CT-0,100 a 360°C



É possível visualizar que o aporte resistivo do grão está na faixa de resistividade próximo aos  $100\text{k}\Omega\text{cm}$  para as três amostras. A diferença existente entre as amostras pode ser atribuída às características microestruturais de cada amostra. As amostras de células simétricas foram construídas com mesmos métodos e materiais, mas com variação em massa de suporte para ânodo e compactadas juntamente ao eletrólito. A resistência elétrica de um condutor é diretamente proporcional ao seu comprimento, portanto amostras com maiores espessuras de suporte de ânodo tendem a contribuir para aumento da resistência do aporte resistivo do grão (Barcelos, 2010).

Kilassonia (2004), Tschöpe (2004), Muñoz (2013) mostram a importância da morfologia dos grão e dos contornos de grãos, o crescimento e tamanho de grão, que são fatores determinantes no comportamento elétrico do contorno de grão. A distribuição do tamanho de grão mais homogênea, um tamanho de grão maior e em consequência uma menor densidade de contorno de grão, reduz a contribuição da resistência do contorno de grão o que facilita a migração dos íons de oxigênio (Martinez, 2013; Muñoz, 2013). A metodologia de prensagem não garante condições idênticas de deposição do material no molde onde o suporte de eletrodo e o eletrólito foram compactados e sinterizados juntos, fator de processamento que pode alterar a microestrutura das amostras como a porosidade, tamanho e crescimento de grão, aumentando assim resistividade dos aportes resistivos de contorno de grão (Christie, 1996; Tschöpe, 2004). Diante dos autores citados, sugere-se que a resistividade do contorno de grão das amostras é devida às características microestruturais das mesmas, onde as mais resistivas possuem menores tamanhos e densidade de grão, portanto foi observado que com o aumento da massa e consequente espessura do suporte de eletrodo, houve aumento da resistência de contorno de grão, sendo a mais resistiva para menos resistiva a amostra CT-0,100, CT-0,064 e CT-0,040 respectivamente.

O semicírculo de baixas frequências das amostras é associado com fenômenos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (processos do eletrodo). Esses processos também estão relacionados com características microestruturais dos eletrodos como a porosidade, espessura e tamanho de grão. A distribuição das partículas no suporte de ânodo devem ser otimizadas possuindo porosidade aberta para garantir que haja permeação dos gases nos poros maximando a extensão do contorno de fase tripla

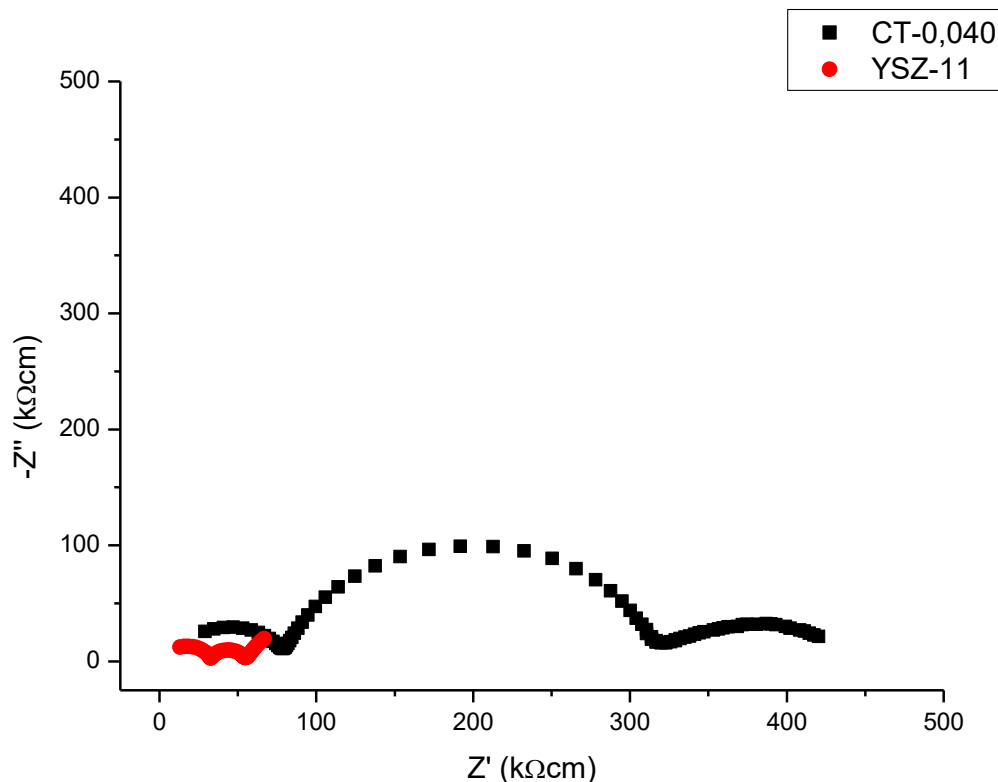
(Lee, 2003; Shen et al., 2012). O suporte de ânodo constitui a estrutura onde as partículas de óxido de níquel estão dispersas impedindo aglomeração das mesmas durante o processo de operação da célula. O desempenho do ânodo de Nio/YSZ depende da quantidade de metal e da microestrutura (Dees, 1987, Nascimento, 2009). Em termos microestruturais de porosidade foi esperado que a variação de massa do suporte de ânodo influenciasse na porosidade das amostras, onde aqueles que possuísem maior massa de suporte de ânodo depositado fossem as mais porosas, porém durante as etapas de processamento cerâmico pode ter ocorrido bloqueio dos poros do eletrodo pelo material do eletrólito, fator que contribui para o aumento da resistência impedido o bom funcionamento da região de tripla fase (Andujar, 2009). Pela análise de espectroscopia de impedância, a amostra CT-0,040 foi a que possui menos resistividade comparadas as outras, sendo associada a que possui melhor microestrutura e melhor dispersão de óxido de níquel.

O desempenho elétrico das amostras depende da espessura do eletrodo. Esse comportamento é devido ao limite máximo de espessura que o eletrodo deve apresentar para permitir que o transporte das espécies gasosas entre a superfície e a região da tripla da fase reacional. Nobrega (2013), Jiang (2004), Song (2011) e Talebi (2010) discutem o desempenho da variação de espessura do ânodo em células a combustível de óxido sólido, que no geral as amostras com melhores comportamentos são aquelas que permitem o transporte de gases na região de tripla fase com maiores quantidades de poros abertos e com menores espessuras de eletrodos, porém Nobrega (2013) mostra que a amostra menos resistiva não foi a de menor espessura, mas ao variar a espessura chegou a um limite em que maiores espessuras passaram a ser mais resistivas e relacionou esse fato com a dependência de uma espessura ideal do ânodo, que deve ser suficiente para garantir as reações eletroquímicas. A amostra CT-0,040 foi caracterizada com valores da porosidade aparente dentro do previsto em literatura para ânodos, fator que favorece a região de tripla fase da amostra contribuindo para diminuição da resistividade além de ser considerada dentre as outras a que possui espessura mais próxima ao limite de espessura ideal para esta aplicação (de acordo com as relações de Nobrega (2013)) por ter obtido valores de condutividade maiores.

As amostras CT-0,040 e CT-0,064 possuem resistência total na mesma ordem de magnitude ( $10^5 \Omega \text{cm}$ ), porém há um aumento significativo na ordem de

magnitude de resistência para amostra CT-0,100 ( $10^6 \Omega \text{cm}$ ). Com o aumento da espessura das amostras foi verificado o aumento da resistividade e consequente diminuição da condutividade.

A figura 45 mostra as resistividades da amostra de eletrólito YSZ-11 e a meia célula CT-0,040 para fazer comparação de suas resistividades.



**Figura 45:** Diferença de resistividade de baixas frequências da YSZ-11 e CT-0,040

Pela caracterização da amostra de eletrólito YSZ-11 por MEV e a análise de densidade aparente, foi visto uma amostra densa, com grãos de tamanho uniforme com pouca porosidade, compatível para esse tipo de aplicação. A YSZ-11 foi construída com menor massa de eletrólito e consequente menor espessura comparada com as amostras de meias células. Pela figura 45 é possível visualizar que a amostra YSZ-11 possui resistência baixíssima em altas e médias frequências comparada com a amostra CT-0,040. A variação das resistências ôhmicas entre as amostras pode ser atribuída, além da diferença de espessura onde as amostras com maiores espessuras tendem a ser mais resistiva (Barcelos, 2010), a diferença microestrutural das mesmas. Visto que na amostra CT-0,040 o eletrólito foi

compactado e sinterizado junto com o suporte de eletrodo, podem ter ocorrido mudanças na microestrutura do eletrólito como a formação de poros, tamanho e crescimento de grão (Almeida, 2013), que também influenciam nos aportes resistivos do contorno de grão onde a condutividade dos contornos de grão aumenta com o aumento do tamanho de grão (Christie, 1996). A diferenciação dos aportes resistivos correspondente ao eletrólito pode ser explicado devido quanto maior essa resistência, mais difícil será a passagem dos íons pelo eletrólito e pior será o rendimento da célula. A porosidade em eletrólitos sólidos é relacionada a formação de zonas bloqueantes, onde portadores de carga são aprisionados e deixam de contribuir para o transporte de corrente elétrica. (Consentino, 1997; Ferreira 2011).

Na amostra YSZ-11 há início da formação do terceiro semicírculo na região de baixas frequências com angulação tendendo a formação de um semicírculo com elevada impedância, devido a interface do eletrólito com a deposição do material condutor para formação de contatos elétricos para análise. Com a adição dos eletrodos porosos à base de óxido de níquel ao eletrólito, foi verificada uma aproximação do eixo real de impedância sugerindo diminuição da resistência, podendo ser relacionado ao aumento o desempenho eletrocatalítico, pois favorece a região tripla fase dentro do suporte de ânodo (Belardi, 2008). A amostra CT-0,040 mostra um comportamento característico em baixas frequências de materiais de condutividade iônica e eletrônica, provavelmente pela sua estrutura nanoporosa com alta dispersão de NiO que aumenta a área ativa do eletrodo e consequente diminuição da resistividade.

Compósitos cerâmica-metal têm sido comumente utilizados para aplicação como ânodos de células a combustível. O óxido de níquel é comumente utilizado juntamente com YSZ por possuir baixo custo, boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas. O suporte de ânodo de YSZ-11 possui função fornecer trajetórias condutoras de íons oxigênio para estender a região de contorno de fase tripla, evitando a sinterização das partículas metálicas durante a operação da célula a combustível, garantindo dispersão e preservação da distribuição de tamanhos das partículas metálicas na temperatura de operação (Irvine, 1997; Lee, 2003; Min, 1993; Florio, 2004)

Osinkin et. al. (2015) discute que após impregnação do ânodo no eletrólito houve aumento de atividade condutiva em baixas frequências na amostra e sugeriu-

se que a resistência da amostra foi determinada pela difusão do gás na ânodo suportado. Na região tripla fase a YSZ, o óxido de níquel e o gás combustível interagem entre si possibilitando as reações de oxidação do combustível e, portanto aumento da condutividade (Wincewicz, 2005; Nascimento, 2009).

A adição de ânodos porosos de YSZ e óxido de níquel permitem visualizar o semicírculo de baixas frequências, que de acordo com características físicas e elétricas, o pico inclinado se volta na forma de um semicírculo, sugerindo condutividade iônica e eletrônica, indicando que há interação na região de tripla fase, ao contrário da amostra YSZ-11 (Osinkin et. al., 2015; Belardi, 2008).

## 5 CONCLUSÃO

A aplicação do método dos precursores poliméricos para síntese e caracterização da YSZ-11 e do óxido de níquel permite a homogeneização de todos dos componentes utilizados trazendo um resultado satisfatório que é a produção do produto final. A difração de raios-X confirmou que ocorreu a perfeita dopagem da zircônia com o composto de terras raras

Ao aplicar a YSZ-11 como eletrólito foi visto que a amostra possui grãos médios em uniformidade em toda extensão superficial da amostra, apresentando densidade relativa compatível com a teórica. Pela caracterização elétrica foi visto uma diminuição da resistividade com o aumento da temperatura, e início de uma linha relativa ao semicírculo de baixas temperaturas devido a presença de metal condutor nas faces da amostra.

A técnica de deposição do suporte de ânodo por prensagem uniaxial permitiu a construção de células simétricas com a distribuição uniforme do catalisador nas superfícies da amostra. Foi visto pelo mapeamento por microscopia eletrônica de varredura que houve confirmação da distribuição uniforme do óxido de níquel.

As amostras se comportaram similarmente nos gráficos de resistência, sendo a com menor massa de suporte de ânodo a menos resistiva e com maior massa a mais resistiva, de maneira que a CT-0,040 foi a menos resistiva, depois a CT-0,064 e por último CT-0,100, sendo as maiores diferenças no aporte resistivo do contorno de grão. A amostra CT-0,040 possuiu menor resistividade comparadas as outras, sendo associada a que possui melhor microestrutura, maiores tamanhos de grão e melhor dispersão de óxido de níquel.

A síntese e processamento da amostra de eletrólito YSZ-11 isolado permite a obtenção de uma amostra densa e condutiva. A adição de ânodos ao eletrólito permitiu visualizar o semicírculo de baixas frequências, sugerindo condutividade iônica e eletrônica, indicando que há interação na região de tripla fase, onde a YSZ, o óxido de níquel e o gás combustível interagem entre si possibilitando as reações de oxidação do combustível e, portanto aumento da condutividade.

Este trabalho estudou a aplicação da metodologia de prensagem uniaxial de suporte nos eletrodos nas células a combustível de óxido sólido, trazendo como

vantagem diminuição de custo da fabricação de uma célula e aumento da concentração de catalisador na superfície do eletrodo que é onde ocorrem as reações.

A técnica de deposição do suporte de ânodo possui como vantagens baixo custo na demanda de equipamentos caros, pode-se utilizar da variação em massa dos componentes para variar a espessura dos mesmos, não demanda mistura de compostos para auxiliar a aderência entre os componentes, além de permitir que o material catalítico seja depositado na superfície do ânodo em contato com a região trifásica onde ocorre a reação de oxidação do combustível.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albero, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. Instituto de Tecnologia Ceramica, Universidad de Valência. Cerâmica Industrial, 5 (5) Setembro/Outubro, 2000.

Almeida, R. M. Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, 2014.

Andujar, J. M.; Segura, F. Fuel Cells: History and updating. A walk along two centuries. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews, p. 2309-2322, 2009.

Arakaki, A. R. (2010). Obtenção de cerâmicas de céria - samária - gadolínia para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC).104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Aranachalan V. S., R. Sundaresan, Powder Metallurgy in Processing of metals and alloys, Ed. R. W. Cahn, Vol.151 (1991)

Araújo, B. B. M. Aplicação de Nova Metodologia para Fabricação de Scaffold Poroso Utilizado nos Eletrodos das Células a Combustível de Óxidos Sólidos. Universidade de Brasília, 2016.

Badwal, S.P.S.; Foger, K. Materials for solid oxide fuel cells. Mater. Forum, v.21, p.187-224, 1997.

Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications (2nd ed., p. 595). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Belardi, R. M; Domingues, R. Z.; Matencio, T. and Brant, M. C.A importância da camada funcional em meia células catódicas para pilhas PaCOS. Matéria (Rio J.) [online]. 2008, vol.13, n.3, pp.522-532. ISSN 1517-7076.



Boivin, J. C.; Mairesse, G.; Chem. Mater. 1998, 10, 2870;

Brahma, S.; Choudhary, R.N.P.; Thaku, A.K.; AC impedance analysis of LaLiMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Electroceramics Physica B 355 (2005) 188-201.

Brito, S. and D. Gouvêa (2010). Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO. Cerâmica 56: 228-236.

Cajas D.; P.C (2012). Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de ZrO<sub>2</sub>:3%mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Publicação ENM.DM-181A/2012 Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília. Brasília DF, 108p.

Canevaloro, S. “Técnicas de Caracterização de Polímeros”, Artliber Editora, 2004

Carrette, L., et al. (2000). Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications. Chemphyschem 1(4): 162-193.

Castro, A. C. (2007). Determinação Quantitativa De Fases Em ZrO<sub>2</sub>-MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Utilizando O Método Rietveld. Dissertação de Mestrado. Área: Tecnologia Nuclear - Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 94p.

Chiba, R. “síntese, processamento e caracterização das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito de manganito de lantânio dopado com estrôncio/ zircônia estabilizada com ítria”. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 2010.

Chinaglia, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, p. 4504.1-4504.9, 2008.

Christie, G. (1996). Microstructure — ionic conductivity relationships in ceriagadolinia electrolytes. Solid State Ionics, 83(1-2), 17–27. doi:10.1016/0167- 2738(95)00155-7

Consentino, Ivana Conte. PREPARAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE TÓRIA-ÍTRIA. Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. São Paulo, 1997.

Córdoba J. M., M. J. Sayague, M. D. Alcalá, F. J. Gotor, J. Am. Ceram. Soc. 90, 2 (2007) 381.

D. Stöver, P. Buchkremer, F. Tietz, N. H. Menzler, in 5<sup>th</sup> Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum, Proc. Vol. 1, ed.: J. Huijsmans, Lucerne, Suíça (2002) 1.

Esposito, V., et al. (2005). "Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique." Journal of the European Ceramic Society 25(12): 2637-2641.

Farou, M. H. El. MÉTODO PECHINI PARA PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS. IX Semana de Estudos de Física. Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), 2011.

Ferreira, G. B. P. (2012). Estudo da Sinterização de Eletrólito sólido de céria dopada com gadolínio. Universidade do Rio Grande do Norte.

Filho, F. G. Monografia de graduação: Preparação de suporte poroso para utilização em pilhas a combustível de óxido sólido pela técnica de colagem de fita. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, UFRJ, 2013. [44] R. BOVE e S. UBERTINI, "Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results," Journal of Power Sources, pp. 543-559, 2006.

Florio, D. Z.; Fonseca F. C.; Muccillo, E. N. S., R., Cerâmica 50, 316 (2004) 275.

Florio, Daniel Z., Varela, J. A., Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., & Muccillo, R. (2007). Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. Química Nova, 30(5), 1339–1346.

Galmarini, S. (2011). Ceramics : Sintering and Microstructure. Work Practoces "Ceramics

Godinho Junior, Mario. Síntese e Caracterização da Céria Dopada com Gadolínio para Uso em Células Combustíveis. 2007. 102 f. Tese (Doutorado) - Curso de Físico Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

Han, M.; X. Tang, H. Yin, and S. Peng, "Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs," *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 757–763, Mar. 2007.

Hwang, M. K. (2006). Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras. Tese de Doutorado. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais., 115p.

Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., & West, A. R. (1990). Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3), 132–138.

J. W. Yan, Z. G. Lu, Y. Jiang, Y. L. Dong, C. Y. YU, W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 1132.

Jiang, S.P.; Chan, S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.*, v. 39, p. 4405-4439, 2004.

K. C. Wincewicz, J. S. Cooper, *J. Power Sources* 140 (2005) 280

Kuo J. H., Anderson H. U., howard S. A., *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 55.

Lamas, D.G., Walsoe de Reça N.E. (2000). "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystallineyttria-doped zirconia powders", *Journal of Materials Science* 35, 5563-5567

LEE J. H., HEO J. W., LEE D. S., et al., 2003. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. *Solid State Ionics*, v. 158, pp. 225 – 232.

M. M. G. Cuenca, Novel Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Tese de Doutorado, Un. Twente, Holanda (2002).

Maeland, D .; C. Suci; I. Wærnhus, and A. C. Hoffmann, "Sintering of 4YSZ ( $\text{ZrO}_2 + 4\text{mol\% Y}_2\text{O}_3$ ) nanoceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs), their structure and ionic conductivity," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 12, pp. 2537–2547, Sep. 2009.

Marchi, J. (1999). Estudo Oe Sinterização De Cerâmicas À Base De Nitreto De Silício Utilizando-Se Como Aditivos Óxidos De Cério E Alumínio. Universidade De São Paulo.

Martinez, Gonzalez Jesus Mauricio. Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ , para Aplicações em Células a Combustível [Distrito Federal] 2013. (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2013).

Mekhilef, S.; Saidur, R.; Safari A. Comparative study of different fuel cell Process": TP3 Sintering, 1–15p.

Meneses, R. A. M. (2010). Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas À Base De  $\text{ZrO}_2$ :3% Mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Para Aplicações Em Sensores de Oxigênio. Dissertação de Mestrado. Programa de posgraduação en Sistemas Mecatônicos. Universidade de Brasília., 110p.

Minh, N.Q., "Ceramic Fuel Cells", Journal of the American Ceramic Society, v. 76, pp. 563, 1993.

Mio H., J. Kano, F. Saito, K. Kaneko, "Effects of rotational direction and rotation-to revolution speed ratio in planetary ball milling, Mater. Sci. & Eng. A 332 (2002) 75-80.

Muccillo, E. N. S. (2008). Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão (Oxygen-ion conductors - a brief review ). Cerâmica, 54, 129–144.

Muñoz, R. A.(2013). Microestrutura e propriedades elétricas da zircônia dopada com óxidos mistos de terras raras para aplicação como eletrólito sólido. Tese de Doutorado .Programa de pós-Graduação em Sistemas Mecatrônicos. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília-UnB, p. 151, 2013.

Narváez-semanate, J. L., Cabrera, J. J., Vargas-zapata, R. A., & Rodríguez-páez, J. E. (2007). Obtención De Nanopartículas De  $\text{ZrO}_2$  Dopado Con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Utilizando Rutas Químicas. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 27(2), 124–134.

Nascimento, A. C; Mohallem, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica* 55 (2009) 46-52

Nóbrega, S. D. Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica. Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares. Autarquia Associada À Universidade De São Paulo, 2013.

Osinkin, D. A.; Bogdanovich, N. M.; Beresnev, S. M.; Zhuravlev, V. D. High-performance anode-supported solid oxide fuel cell with impregnated electrodes. *Journal of Power Sources*, Volume 288, p. 20-25.

Paiva, A. C. L. A., Costa, A. C. F. M., Vieira, L. G. F., Lira, H. ., Leite, A. M. D., Kiminami, R. H. G. A., & Maia, D. F. (2006). Preparação de membranas ceramicas de Zircônia para Separação óleo/água. 17° CBECImat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais., 1424–1434.

Peters, A., Korte, C., Hesse, D., Zakharov, N., & Janek, J. (2007). Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices — The multilayer system CSZ (ZrO<sub>2</sub>+CaO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*, 178(1-2), 67–76.

Pimenta, J.L. O Suprimento de Energia Elétrica Através das células de Combustível. Dissertação de mestrado, POLI-USP, São Paulo - SP, 1997.

Prabhakaran, K., Melkeri, A., Gokhale, N. M., & Sharma, S. C. (2007). Synthesis of nanocrystalline 8mol% yttria stabilized zirconia powder from sucrose derived organic precursors. *Ceramics International*, 33(8), 1551–1555.

Ries, a., Simões, a. Z., Cilense, M., Zaghet, M. a., & Varela, J. a. (2003). Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Materials Characterization*, 50(2-3), 217–221. doi:10.1016/S1044-5803(03)00095-0

Rodríguez-Páez, J. E., Síntesis de óxidos de interés industrial En: Colombia 2013. ed:SAMAVA ISBN: 9-789584-623119 v. 100 pags. 300

Rodríguez-páez, J. E., Síntesis de óxidos de interés industrial En: Colombia 2013.ed:SAMAVA ISBN: 9-789584-623119 v. 100 pags. 300

S. Tekeli, M. Erdogan, B. Aktas, Mater. Sci. Eng. 386 (2004) 1.

Sanson, A.; Pinasco, P.; Roncari, E. Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. Journal of the European Ceramic Society, v. 28, n. 6, p. 1221-1226, 2008.

Santos, A. A; Christie, C.M Maruyama N. H.; Genova L. A.

Relação Entre Variáveis De Processo E As Curvas De Compactação E Microestruturas Obtidas. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho de 2011, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

Santos, F. M. S. M. Células de Combustível: Uma Tecnologia para a Geração Distribuída. Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade de Coimbra Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, 2003.

SHARAN, A.. Grain Size measurement. 2014. Disponível em: <<http://www.engr.mun.ca/~asharan/>>. Acesso em: 12 jul. 2016.

Sheikholeslami, M.; Seyednezhad, M. Lattice Boltzmann Method simulation for CuO-water nanofluid flow in a porous enclosure with hot obstacle Journal of Molecular Liquids 243, 249-256. 2017

Shen, Z. et al. Co-sintering anode and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 13, p. 10337-10345, 2012.

Signal, S.C., "Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells", MRS Bulletin, v. 25, pp. 16, 2000.

Silva, A. G. P. D.; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. Cerâmica, v. 44, p. 171-176, 1998.

Skoog, A. D.; Crouch, R. S.; Holler, F. J. Princípios de Análise Instrumental. 6ª edição. Porto Alegre: Bookman editora, 2009.

Song, X.C.; LU, J.; Zhang, T.S.; MA, J. Sintering behavior and mechanisms of NiO-doped 8 mol% yttria stabilized zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 31, p. 2621-2627, 2011. 85 27

Souza, A. K. B. Sinterização de  $C1-xEuxO2-(x/2)$  para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias. *Nata*, 2011. 75 f.

Souza, L. F. M. S. Microestrutura E Propriedades Elétricas Da Zircônia Dopada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido. Congresso de Iniciação Científica, UnB. 2016

Stevens, R.; An Introduction to Zirconia, 2<sup>nd</sup> ed., Magnesium Elektron Ltda: U.K., 1986.

Talebi, T.; Sarrafi, M.H.; Haji, M.; Raissi, B.; Maghsoudipour, A. Investigation on microstructure of NiO-YSZ composite and NiYSZ cermet for SOFCs. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 35, p. 9440-9447, 2010.

Tadokoro, S. K.; Muccillo, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização (Tetragonal zirconia polycrystals. Part I: Synthesis and characterization). *CERÂMICA* 46 (300), 2000.

Tschöpe, A., Kilassonia, S., & Birringer, R. (2004). The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide. *Solid State Ionics*, 173(1-4), 57–61. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.052

Van Vlack, L. H. Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo: Edgard Bücher 1973.

Venceslau, F. (2012). Comparação entre os métodos de Pechini e da Poliacrilamida para a obtenção de uma nanocerâmica. Centro Universitário Fundação Santo André.

Villas-Bôas, L. A. (2013). Nano céria dopada com gadolínia: condutividade elétrica e correlação com a micro e nanoestrutura. 246 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

Villullas H. M., Ticianelli E. A. e González E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. *Atualidades em química* N° 15, 2002.

W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Mater. Sci. Eng. 362 (2003) 228.

Wang F. H., Guo R. S., Wei Q. Zhou T., Y., H. L. Li, S. L. Li, Mater. Letters 58 (2004) 3079.

Wendt, H; Götz, M; Linardi, M. "Tecnologia de células a combustível". Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. Recebido em 26/2/99; aceito em 29/7/99. Química Nova, 23(4) (2000) Pg 538-546

Yoshito, W. K. Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico de compósito NiO-YSZ para aplicação como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido. (Doutor). Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2011